III 466116

FLORIANA IOVA

SPECTROSCOPIE ATOMICĂ ŞI MOLECULARĂ

Partea I: SPECTROSCOPIE ATOMICĂ

EDITURA UNIVERSITĂŢII BUCUREŞTI
– 1996 –

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITARĂ
București

Cota III 466 116

Inventar 805917

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

FLORIANA IOVA

SPECTROSCOPIE ATOMICĂ ŞI MOLECULARĂ

Partea I: SPECTROSCOPIE ATOMICĂ

– NOTE DE CURS –

EDITURA UNIVERSITĂŢII DIN BUCUREŞTI
– 1996 –

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Biblioteca Centrală Universitară
BUCUREŞTI
Cota III 466 116
Inventar 805917
7/93

Referenţi ştiinţifici: Prof. dr. ATHANASIE TRUŢIA
Conf. dr. LEONTINA NASTA

© Editura Universităţii din Bucureşti
Şos. Panduri, 90–92, Bucureşti – 76235; Telefon: 410.23.84

ISBN - 973 - 575- 104- 6.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CUPRINS

Prefata

Introducere 1

1 Scurt istoric al dezvoltarii spectroscopiei atomice 1

2. Notiuni generale introductive 6

Partea I -Spectre atomice unielectronice 8

Capitolul 1 Spectrele atomului de hidrogen si ale ionilor hidrogenoizi 8

1.1 Nivelele energetice ale atomului de hidrogen 8

1.2 Functiile de unda 11

1.3 Distributia spatiala a densitatii electronice 14

1.4 Regularitatile seriale ale spectrului hidrogenului 16

1.4.1. Regulile de selectie pentru tranzitiile radiative de dipol electric 16

1.4.2. Seriile spectrale 17

1.5 Spectrele atomilor hidrogenoizi 18

1.6 Structura fina a nivelelor de energie si a liniilor spectrale 19

1.6.1. Corectiile relativiste 19

1.6.2 Structura fina a liniilor spectrale. Multipletii 24

1.6.3. Intensitatile liniilor spectrale 27

1.6.4 Deplasarea Lamb-Rutherford 32

Capitolul 2 Spectrele atomilor (ionilor) cu un singur electron exterior (optic) - atomii metalelor alcaline si ionii izoelectronici 34

2.1 Nivelele energetice ale atomilor metalelor alcaline. 34

2.1.1. Configuratia electronica a atomilor metalelor alcaline 34

2.1.2. Aproximatia cimpului central 36

2.1.3. Energiile nivelelor si spectrele atomilor metalelor alcaline. 38

2.2 Structura fina a spectrelor atomilor metalelor alcaline 42

Partea a II-a Spectrele atomilor (ionilor) cu mai multi electroni 47

Capitolul 3 Nivelele energetice in aproximatia cimpului central. Cazul Russell Saunders 47

3.1. Schema cuplajului vectorial LS. Determinarea termenilor spectrali compatibili cu configuratia data 47

3.2 Energiile termenilor. Relatii generale. 49

3.3 Energiile termenilor spectrali in configuratii date 57

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Capitolul 4 Functiile de unda in cazul Russell-Saunders 59

Capitolul 5 Structura fina a nivelelor de energie si a liniilor spectrale 62

5.1 Regula intervalului (Landé') 62

5.2 Regulile de selectie pentru tranzitiile radiative de dipol electric 64

5.3 Tariile liniilor in multipleti 65

5.4 Functiile de unda 67

Capitolul 6 Cuplajul jj 70

6.1 Nivelele energetice in cazul cuplajului jj 70

6.2 Nivelele energetice in cazul considerarii unei interactii electrostatice slabe 72

Capitolul 7 Nucleul in spectrele atomice Structura hiperfina a nivelelor energetice si a liniilor spectrale 77

7.1 Efectul masei finite. Deplasarea izotopica a nivelelor de energie si a liniilor spectrale 77

7.2 Spinul nuclear in spectrele atomice. Structura hiperfina 78

7.3 Structura hiperfina a nivelelor de energie ale atomului de hidrogen 80

PARTEA III Efectele cimpurilor magnetice si electrice externe asupra spectrelor atomice 83

Capitolul 8 Efectele Zeeman si Paschen-Back 83

8.1 Efectul Zeeman. Cazul cimpului magnetic slab 83

8.2 Efectul Paschen-Back 88

8.3 Efectul cimpului magnetic asupra structurii hiperfine 91

Capitolul 9 Efectul cimpului electric asupra spectrelor atomice. Efectul Stark 93

9.1 Efectul Stark in cazul atomilor nehidrogenoizi 93

9.2 Efectul Stark liniar. Cazul atomilor hidrogenoizi 95

Partea IV Spectrele atomilor cu paturi d si f in curs de completare 99

Capitolul 10 Caracterizare generala a spectrelor 99

10.1 Spectrele atomilor cu paturi d in curs de completare 99

10.2 Spectrele atomilor cu paturi f in curs de completare 105

Anexe 109

Bibliografie 121

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

PREFATA

In ultimul timp, spectroscopia s-a dezvoltat datorita cresterii spectaculoase a numarului de aplicatii practice, in special in domeniul chimiei, particular indreptate spre elucidarea unor structuri moleculare sau a unor mecanisme de reactii chimice de suprafata [1]

Tehnicile moderne ale spectroscopiei, in special cele de mare rezolutie, prin transformata Fourier, au permis, in ultimii ani, interpretari ale structurii spectrelor de mare interes practic in acest domeniu [2]

Cresterea interesului pentru aplicatiile spectroscopiei a creat o situatie oarecum nesatisfacatoare pentru invatamintul universitar, mutind accentul de pe studiul fundamental al teoriei spectroscopiei optice pe cel al studiului spectroscopiei "aplicate", in care interpretarea rezultatelor se realizeaza pe baza unor modele teoretice suprasimplificate, rezultatele calculelor fiind "date" sau presupuse a fi cunoscute.

In acest fel, studentii se confrunta cu detalii experimentale si cu o multime de aparente "excepții" de la aceste metode, aplicind rezultatele teoretice intr-un mod necritic.

Cursul de fata urmarește prezentarea teoriei spectroscopiei atomice in cea mai mare parte derivata din teoria mecanicii cuantice, intrucit se stie, spectroscopia si mecanica cuantica sunt inseparabile.

Spectroscopia este studiul tranzitiilor unui sistem (atom sau molecula) intre stari de energie bine definita (stari sationare). Existenta insasi a unor astfel de stari nu poate fi explicata adecvat in afara mecanicii cuantice. La rindul ei, spectroscopia a furnizat si furnizeaza o multime de date cu care predictiile mecanicii cuantice au fost testate si teoria rafinata.

Ceea ce confera unitate spectroscopiei este o buna intelegere a rezultatelor mecanicii cuantice in ceea ce priveste teoria functiei de unda, teoria momentului cinetic si teoria perturbatiilor[1].

---

[1] Recomandam studentilor aprofundarea capitolelor respective din cursul "Mecanica Cuantica"-Viorica Florescu, Bucuresti (1979).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

O mare parte din dificultatile cu care studentii inca se confrunta in intelegerea teoriei spectroscopiei se datoresc unei insuficiente intelegeri a bazelor experimentale ale mecanicii cuantice.

Adresindu-se studentilor anului IV, cursul urmareste instruirea necesara unor interpretari corecte a spectrelor de linii datorate atomilor, cu exemple explicite de folosire al fiecarui tip de calcul general implicat si cu o adecvata recomandare a literaturii de specialitate, pentru aprofundare.

Partea I-a a cursului va prezenta spectrele atomilor si ionilor unielectronici, care implica cele mai simple stari cuantice relevante in spectroscopie, ca baza a interpretarii oricarui spectru atomic.

Partea a II-a va urmari interpretarea spectrelor atomilor si ionilor cu mai multi electroni in spiritul celebrei monografii a lui E.U. Condon si G.H. Shortley, Cambridge (1964), "The Theory of Atomic Spectra".

Partea a III-a va trata efectele cimpurilor electrice si magnetice asupra spectrelor atomice.

Partea a IV-a va contine o caracterizare a spectrelor elementelor cu paturi d si f incomplet ocupate, de mare importanta practica[2].

In incheiere, doresc sa exprim deosebita recunostinta Doamnei Profesoare Dr. Doc. Margareta Giurgea, ale carei note de curs la disciplina "Spectroscopia Atomica", culese de autoare in anul universitar 1969/1970 au constituit veritabile repere pentru a nu ràtàci fara folos prin vasta literatura de specialitate.

Multumesc deasemenea Domnului Profesor Dr. Athanasie Trutia, titularul, din 1970, al cursului de "Spectroscopie Atomica si Moleculara", spijinitorul permanent, de un sfert de secol, al tuturor activitatilor didactice si de cercetare in domeniul spectroscopiei, in al carui spirit stiintific m-am straduit sa redactez acest curs.

Septembrie 1995

Floriana Tova

[2] O tratare remarcabila a acestei probleme o constituie lucrarea lui J.F. Griffith, "The Theory of Transition Metal Ions", Cambidge (1961).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1. Scurt istoric al dezvoltarii spectroscopiei atomice.

Spectroscopia optica clasica s a dezvoltat din interesul pentru cunoasterea proprietatilor fizice si chimice ale materiei si a condus la metode de analiza spectrochimica.

Primele observatii spectroscopice, efectuate in scopul distingerii tranzitiilor atomice individuale, au fost cele ale lui Josef Fraunhofer (1814) [3]

Cu ajutorul spectroscopului construit de el, Fraunhofer a reusit sa distinga 576 de linii spectrale care proveneau din radiatia solara absorbita de atomii gazului mai rece din jurul soarelui, linii care si astazi ii poarta numele.

Curind dupa aceasta, acelasi tip de analiza spectroscopica s-a aplicat utilizind spectrele atomilor in flacara, atit in absorbtie cit si in emisie. Pina la sfirsitul secolului XIX, spectroscopia de emisie devine o metoda curenta de analiza calitativa.

Cu toate ca structura atomului nu fusese pe deplin stabilita[3], fizica clasica reuseste sa explice absorbtia spectroscopica, asa cum explicase si imprastierea si dispersia luminii, presupunind ca electronii intr-un atom au anumite frecvente caracteristice de oscilatie.

In aceasta perioada, Johan Balmer (1885) [4] gaseste pentru liniile din domeniul vizibil al spectrului hidrogenului o regularitate empirica, verificata de el pentru 13 linii[4] si exprimate de relatia:

$$\nu \sim \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right),\ n = 3, 4, 5... \qquad (1)$$

Dupa lucrarea lui Balmer, au fost descoperite regularitati seriale si in alte domenii spectrale, pentru hidrogen si chiar pentru alti atomi, in special alcaline si alcalino-pamintoase.

Lucrarile lui Rydberg, Kayser , Rung (1890) stabilesc o serie intreaga de formule pentru regularitatile observate.

Ritz (1908) formuleaza principiul de intercombinatie care sugereaza existenta unor linii spectrale date de relatia generala:

---

[3] Ernest Rutherford realizeaza modelul atomului in 1911.

[4] Aceste linii au primit ulterior numele de seria Balmer.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\tilde{\nu} = R\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right),\ n > m,\ \text{intregi} \qquad (2)$$

unde $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ este numarul de unda iar R este un coeficient empiric numit constanta lui Rydberg care, pentru hidrogen are valoarea $R = 109.677\ cm^{-1}$.

Dupa lucrarile lui Ritz, se dezvolta o spectroscopie empirica legata in special de studiul extensiv al seriilor spectrale ale hidrogenului.

Pentru interpretarea relatiei ce exprima regularitatea seriala gasita de Balmer, a trebuit sa treaca aproape o generatie.

In 1913, Niels Bohr formuleaza teoria sa in ceea ce priveste tranzitiile efectuate de electroni aflati in stari de energie definita -stari stationare sau nivele energetice[5]- teorie care explica cu succes toate regularitatile seriale spectrale observate.

Concluziile radicale ale teoriei lui Bohr [5], consistente cu inceputul acceptarii ideii ca orice radiatie este emisa discontinuu la scara atomica au constituit un mare succes in prezicerea corecta a starilor atomice cunoscute ale hidrogenului, cu energiile lor exacte si calcularea valorii constantei lui Rydberg, derivata din valorile cunoscute ale masei si sarcinii electronului, viteza luminii si constanta lui Planck.

Faptul ca Bohr nu a explicat in mod real cuantificarea presupusa, in afara poate a unei analogii cu teoria lui Planck[6], a deschis calea spre si mai radicala teorie a fizicii cuantice.

Spectroscopia optica in perioada fundamentarii mecanicii cuantice se dezvolta in special din interesul pentru cunoasterea structurii atomului si furnizeaza date care constituie cea mai mare parte a bazelor fizicii ale acestei teorii.

In 1912 Niels Bjerrum interpreteaza primul spectru de absorbtie in infrarosu (al CO_2) in baza ipotezei cuantelor de energie vibrationale si a legii Boltzmann aplicata sistemelor de nivele cu energie discreta.

Observarea faptului ca electronii si atomii sunt restrictionati in stari cu anumite energii incepe sa fie inteleasa ca o consecinta a naturii lor ondulatorii.

Natura ondulatorie a particulelor a fost demonstrata direct prin experientele de difractie a electronilor de catre C. Davisson si L.H. Germer, si de G.P. Thompson si A. Reid (1927).

---

[5] Potrivit teoriei lui Bohr, energia radiatiei emise (sau absorbite) ca urmare a unei tranzitii intre doua stari "permise" de energie (stari stationare) E_i si E_f este data de relatia $h\nu = |E_f - E_i|$ unde h este constanta lui Plank, $h = 6{,}625\ 10^{-34}$ Js.

[6] Originala sugestie ale lui Max Planck (1900) a "cuantelor" de radiatie sau "fotoni" cu energie $\varepsilon = h\nu$, introduse pentru a explica distributia spectrala energetica a radiatiei corpului negru, a fost acceptata dupa ce studiul efectului fotoelectric a condus la aceleasi rezultate (Einstein 1905).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Relatia prin care electronului cu impuls p ii corespunde o radiatie de lungime de unda λ

$$\lambda = \frac{h}{p} \qquad (3)$$

descrie o foarte generala proprietate a particulelor si este cunoscuta ca relatia lui de Broglie, deoarece a fost prezisa teoretic de Louis de Broglie (1924) ca o parte a incercarii sale de a explica postulatelor lui Bohr

Experientele de difractie a electronilor au aratat ca "natura" electronului in orice moment depinde de masuratoarea careia ii este subiect si astfel un electron poate avea proprietatile incompatibile ale unei unde si ale unei particule. Incercarea de a preciza pozitia electonilor la un moment dat si simultan de a masura impulsul cu precizie, esueaza[7], contrar presupunerii mecanicii clasice ca toate proprietatile fizice sunt in principiu precis masurabile.

In 1926, Werner Heisenberg propune relatia:

$$\Delta p_x \, \Delta x \geq h / 4\pi \qquad (4)$$

ca invariabil adevarata, pentru toate particulele.

(Δx si Δp_x sunt respectiv abaterile standard ale observabilelor pozitiei (coordonatei) x si impulsului p_x).

Acesta este cunoscut ca principiul de incertitudine, necontrazis pina acum de nici un experiment.

Principiul de incertitudine are aplicatie directa in spectroscopie, mai ales in forma sa legata de observabilele energie si timp:

$$\Delta E \, \Delta t \geq h / 4\pi \qquad (5)$$

Relatia (5) exprima faptul ca energia unei particule poate deveni din ce in ce mai precis definita, dar momentul la care ea poseda aceasta energie devine din ce in ce mai putin definit.

Ea da legatura directa intre largimea nivelelului de energie ΔE si timpul de viata al starii respective (Δt sau τ).

Principiul de incertitudine este utilizat si la explicarea largirii prin presiune a liniilor atomice si calcularea largimii spectrale a liniilor.

Dupa evidentierea cuantificarii momentului cinetic al electronului si a existentei momentului cinetic intrinsec sau spin al electronului (Stern si Gerlach, 1922) a fost posibila si explicarea despicarii liniilor atomice in cimp magnetic extern, efect descoperit de Zeeman inca din 1896.

---

[7] O incercare de a se preciza pozitia de-a lungul unei coordonate in intervalul Δx conduce la o imprecizie in masurarea impulsului de-a lungul coordonatei, Δp_x, invers proportional cu Δx.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Spectroscopia optica fundamentata pe rezultatele mecanicii cuantice, continute in lucrarile marilor fizicieni W. Heisenberg, E. Schrödinger, P.A.M. Dirac, W. Pauli in perioada 1923-1927, are ca baza rezultate importante privind undele si particulele. De exemplu:

a) Propietatile unei particule in orice moment nu sunt niciodata, toate, cunoscute precis
b) In general, orice masuratoare va afecta propietatile particulei
c) Cu toate acestea, anumite masuratori nu afecteaza proprietatile particulelor, in anumite conditii. Aceste conditii sunt cele in care propietatea masurata este exact definita si cel putin una din celelalte proprietati este total nedefinita

Punctul a) este legat de ideea ca proprietatile unei particule (sau unde) sunt in intregime determinate de o functie de unda, conventional notata cu Ψ.

Pentru o singura particula, Ψ este scrisa ca functie sau de coordonatele carteziene si timp $\Psi(x,y,z,t)$ sau de coordonatele sferice si timp $\Psi(r,\theta,\varphi,t)$. Ea este definita ca functie de coordonate care inmultita cu complex conjugata ei si evaluata la anumite valori ale coordonatelor sa dea probabilitatea de a gasi particula in punctul definit de coordonatele respective.

Daca functia de unda este cunoscuta, incluzind si dependenta ei de timp, atunci pot fi calculate nu numai proprietatile prezente ale particulei ci si cele viitoare. Aceasta este de o importanta vitala in teoria probabilitatilor de tranzitie din spectroscopie.

Punctele b) si c) sunt exprimate in mecanica cuantica prin-utilizarea operatorilor algebrici atasati observabilelor [7].

Fiecare masuratoare posibila este reprezentata in mecanica cuantica priintr-un operator algebric $A(op)$.

Asa cum functia de unda este aleasa ca sa descrie corect proprietatile particulei (undei), astfel operatorii sunt alesi sa dea o descriere corecta a rezultatelor cunoscute ale masuratorilor corespunzatoare asupra particulei.

Acesti operatori sunt hermitici, adica:

$$\int \Psi_1^* A(op)\Psi_2 d\tau = \int \Psi_2 A^*(op)\Psi_1^* d\tau = \left[\int \Psi_2 A(op)\Psi_1 d\tau\right]^* \qquad (6)$$

care asigura rezultate reale chiar daca Ψ este complex.

Operatorii nu descriu doar efectul masuratorii asupra particulei ci si rezultatul mediu [8].

Valoarea medie a unei proprietati (observabile) A in mecanica cuantica este:

$$\bar{A} = \frac{\int A(op)\Psi\Psi^* d\tau}{\int \Psi\Psi^* d\tau} \qquad (7)$$

Cea mai comuna utilizare a relatiei este pentru energia medie:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\bar{E} = \frac{\int \Psi^* H \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \tag{8}$$

unde H este operatorul atasat observabilei energiei E sau operatorul "Hamiltonian".

Formula (8) este de o valoare particulara in spectroscopia atomilor cu mai multi electroni si a moleculelor unde nu se pot calcula exact functiile de unda.

Ea este raspunsul la intrebarea "Ce energie va avea sistemul daca electronii sunt intr-o stare descrisa de o functie de unda ipotetica Ψ?".

Considerind acum cazul special in care Ψ este o functie proprie a lui $A(op)$ adica :

$$A(op)\Psi = a\Psi \tag{9}$$

unde a este valoarea proprie

$$\frac{\int \Psi^* A(op) \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = a \tag{10}$$

In particular, functiile proprii ale lui H descriu stari ale sistemului cu energia foarte bine definita (stari stationare). Acestea vor fi descrise ca nivele energetice ale sistemului. In acest caz $\Delta E = 0$ iar relatia (5) va cere ca Δt (sau τ - timpul de viata al starii) $\longrightarrow \infty$. Pentru a gasi functiile proprii ale H trebuie rezolvata ecuatia diferentiala

$$H\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\Psi + V\Psi = E\Psi \tag{11}$$

Aceasta ecuatie este cunoscuta ca ecuatia Schrödinger. Fiecare solutie va corespunde unei anumite energii E si nu toate energiile sunt posibile. Daca energia potentiala V variaza in timp, ecuatia (11) nu are solutii. In acest caz in locul ei se foloseste ecuatia mai generala, a undei, "dependenta de timp"[8] :

$$i\hbar\frac{\partial \Psi}{\partial \tau} = H\Psi \tag{12}$$

Revenind la istoricul dezvoltarii spectroscopiei, aceasta se caracterizeaza incepind din 1927 printr-un volum din ce in ce mai mare al cercetarilor.

Amintim descoperirea efectului Raman (1928), a metodelor radiospectroscopice de cercetare, a metodei rezonantei magnetice in fascicule moleculare (Rabi), a absorbtiei microundelor, de rezonanta magnetica (1944).

Descoperirea efectului laser in 1960 a revolutionat tehnicile spectroscopice conventionale dezvoltindu-se spectroscopia neliniara, multifotonica, spectroscopia de mare rezolutie [9]. Practic

---

[8] Partea dependenta de timp a solutiei ecuatiei (12) in care H nu e independent de timp este $G(t) = e^{-iEt/\hbar}$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

este imposibil sa dam o cit de sumara trecere in revista a numeroaselor lucrari de spectroscopie efectuate dupa anul 1960[9]

2. Notiuni generale introductive.

Definim spectroscopia ca studiul tranzitiilor unui sistem (atom sau molecula) intre stari cu energia bine definita (nivele energetice).

Tipurile de tranzitii intre diversele tipuri de stari energetice (nucleare, electronice, moleculare) vor conduce la diverse tipuri de spectroscopie, cu metode specifice de detectare a radiatiilor corespunzatoare.

Diagrama 1 prezinta de-a lungul spectrului electromagnetic accesibil diversele tehnici spectrale, tipurile de stari intre care au loc tranzitii, tipurile de radiatii ce necesita a fi detectate si tipurile de spectroscopie care le detecteaza.

-Diagrama 1-

λ(mm)		10^{12} 10^{11} 10^{10} 10^{9}	10^{8} 10^{7} 10^{6}	10^{5} 10^{4}	10^{3} 10^{2} 10^{1}	1 10	10^{2}	10^{3} 10^{4} 10^{5}
λ(Å)		10^{-5} 10^{-4} 10^{-3} 10^{-2}	10^{-1} 1 10	10^{2} 10^{3}	10^{4} 10^{5} 10^{6}	10^{7} 10^{8}	10^{9}	10^{10} 10^{11} 10^{12}
Tipul de stare		NUCLEARE	ELECTRONICE (electronii interni)	ELECTRONICE (electronii optici)	DE VIBRATIE (moleculare)	DE ROTATIE	← DE DIVERSE ORIENTARI ALE MOMENTELOR MAGNETICE	
Tipul de radiatie	RADIATII COSMICE	γ	X	UV-VIZ	IR	MICROUNDE	UNDE RADIO	
Tipul de spectroscopie		MÖSBAUER	DE RAZE X	UV-VIZ OPTICA	IR	MICROUNDE	← RES	RMN

Tehnicile prin care poate fi detectata, emisia sau absorbtia radiatiei de catre o proba, la diverse lungimi de unda (sau frecvente) variaza considerabil de la un domeniu spectral la altul.[10]

<u>Spectroscopia optica</u> sau spectroscopia UV-VIZ (cu extindere la IR apropiat) are ca domeniu de studiu regiunea <u>hasurata</u> din diagrama 1, termenul "optic" indicind manifestarea in aceasta regiune a tranzitiilor <u>electronilor optici</u>[11].

<u>Spectrele atomice</u> sunt spectre ale atomilor liberi (izolati). Pentru acestia largimea primara, intrinseca, a "liniilor" spectrale este de ~10^{-4} Å [10]. Din punct de vedere practic aceste spectre se obtin in surse de radiatii in care interactiile dintre atomi pot fi neglijate

[9] O parte in rezultatele acestor lucrari sunt sintetizate in cursul "Spectroscopie si Laseri", Iancu Iova, Bucuresti (1984).

[10] Tehnicile spectrale din domeniul ultraviolet, vizibil si infrarosu sunt prezentate pe larg in "Spectroscopia Optica Aplicata", Ath. Trutia, Bucuresti (1990) si "Lucrari Practice de Spectroscopie Optica Aplicata", Colectiv, Bucuresti (1994).

[11] Unii autori includ in domeniul "optic" al spectrului toate radiatiile care pot fi manipulate cu <u>mijloace optice</u> (lentile, oglinzi, prisme, retele etc.) deci si cele infrarosii si raze X moi [10].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(la presiuni sub 1 atm) in prima aproximatie. In acest caz largimile observate ale liniilor nu depasesc 10^{-2} Å, efectele de largire datorindu-se in special fenomenului Doppler si ciocnirilor [11]

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

PARTEA I -SPECTRE ATOMICE UNIELECTRONICE

Cel mai simplu model atomic si singurul pentru care pot fi calculate exact toate detaliile spectrului este acela al atomului (ionului) cu un singur electron: atomul de hidrogen si ionii hidrogenoizi (He^+, Li^{2+}, Be^{3+}, etc.)

Acest model consta dintr-un nucleu greu, incarcat pozitiv si un singur electron, interactionind in principal dupa legea Coulomb.

Spectrele atomilor (ionilor) care au un singur electron in patura electronica exterioara - atomii metalelor alcaline si ionii izoelectronici - pot fi tratate considerind acest electron unic, miscindu-se intr-un cimp central, necoulombian, determinat de nucleu si de electronii "miez" din paturile interioare complet ocupate.

In aceasta parte vom trata spectrele atomului de hidrogen, ale ionilor hidrogenoizi, precum si spectrele metalelor alcaline si ale ionilor izoelectronici, anticipind pentru ultimele justificarea incadrarii lor cu buna aproximatie in spectrele unielectronice.

Capitolul 1 Spectrele atomului de hidrogen si ale ionilor hidrogenoizi

1.1 Nivelele energetice ale atomului de hidrogen

Descrierea miscarii electronului, de masa m si sarcina -e, si a nucleului de masa M si sarcina Ze, se realizeaza, ca de obicei, considerind miscarea particulei de masa efectiva $\mu = \frac{mM}{m+M}$, in cimpul coulombian $-\frac{Ze^2}{r}$.

Ecuatia Schrödinger pentru particula in cimp $-\frac{Ze^2}{r}$ este:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta\Psi - \frac{Ze^2}{r}\Psi = E\Psi \qquad (1.1)$$

Functia de unda Ψ, care se obtine prin rezolvarea acestei ecuatii, descrie o stare stationara caracterizata de o anumita valoare a energiei, E.

Prin miscarea in cimpul de simetrie centrala, particula (electronul) va avea un moment cinetic orbital $\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$* si astfel, vor exista stari stationare care se vor caracteriza si prin anumite

---

* In acest curs vom utiliza litere groase pentru notarea vectorilor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

valori ale patratului momentului cinetic orbital $\mathbf{l}^2$ si ale uneia din componente l_z, ales de obicei [8]

Functiile de unda Ψ ale acestor stari stationare vor fi in acelasi timp functii proprii pentru operatorii $\mathbf{l}^2$ si l_z, adica

$$\mathbf{l}^2\Psi = \hbar^2 l(l+1)\Psi \tag{1.2}$$

$$l_z\Psi = \hbar m\Psi \tag{1.3}$$

unde $l = 0,1,2,\ldots$, $m = 0, \pm 1, \pm 2$ cu conditia $|m| \leq l$

Rezolvind ecuatia (1.1) in coordonate sferice, tinind seama de (1.2) si (1.3) obtinem

$$\Psi = R(r)Y_{lm}(\theta,\varphi) \tag{1.4}$$

unde partea unghiulara a functiei de unda $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ verifica relatiile (1.2) si (1.3)

Partea radiala a functiei de unda, R(r) verifica urmatoarea ecuatie

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}r^2\left(\frac{dR}{dr}\right) - \frac{l(l+1)}{r^2}R + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left|E + \frac{Ze^2}{r}\right|R = 0 \tag{1.5}$$

Starile spectrului discret (starile stationare legate) se obtin pentru valori ale lui $E < 0$. In acest caz se obtine:

$$E = -\frac{1}{2}\frac{Z^2}{n^2}\frac{\mu e^4}{\hbar^2}, \quad n=1, 2, 3, \ldots \tag{1.6}$$

unde n este numarul cuantic principal, $n \geq l + 1$

Date fiind valorile lui n, numarul cuantic l, numit azimutal sau orbital, poate lua valorile $l = 0, 1, 2, \ldots n-1$

Pentru fiecare valoare l se obtin $(2l+1)$ stari caracterizate de numere cuantice m diferite, m fiind numarul cuantic magnetic

In spectroscopie, starile corespunzatoare valorilor lui l se noteaza cu litere ale alfabetului latin prin corespondenta prezentata mai jos:

l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, etc.
↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓
s p d f g h l k

Energia atomului in starea caracterizata de numerele cuantice n, l, m depinde numai de valoarea numarului cuantic principal si nu depinde de l si m. In acest fel,pentru particula (electron) in cimp coulombian are loc o degenerare a nivelelor energetice $g = \sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n^2$

Deci, nivelul n descrie n^2 stari diferite, caracterizate de numerele cuantice l si m.

Independenta de m a energiei are o explicatie fizica simpla: in cimpul cu simetrie centrala (sferica) toate directiile din spatiu sint echivalente si prin urmare energia nu depinde de orientarea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

momentului cinetic.

Independenta de l a energiei este specifica cimpului coulombian, si nu se realizeaza, in general, in cimpurile cu centru de simetrie.

Diagrama nivelelor de energie ale atomului de hidrogen este prezentata in figura 1.1. Lateral sint prezentate scalele in eV (stinga) si in cm^{-1} (dreapta).

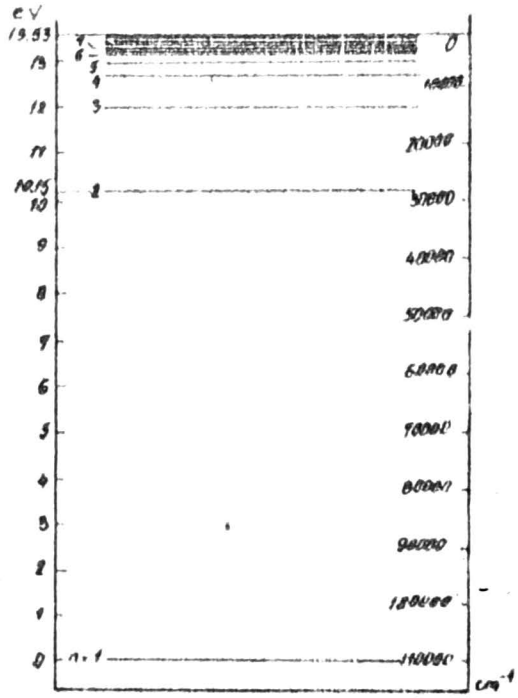

Figura 1.1

In stinga, notarea energiilor se face pornind de la nivelul fundamental (n = 1), iar in dreapta de la limita de ionizare.

Daca punem semnul egalitatii intre $\mu \approx m\left(1 - \frac{m}{M}\right)$ si masa electronului m, dat fiind faptul ca $\frac{m}{M} \approx \frac{1}{2000}$, atunci vom obtine pentru energia nivelelor expresia:

$$E_n = -\frac{me^4}{\hbar^2}\frac{Z^2}{2n^2} \qquad (1.7)$$

Marimea $\frac{me^4}{\hbar^2} \approx 27{,}07$ eV este definita ca unitate atomica de energie (Hartree). In spectroscopie se mai lucreaza cu unitatea Rydberg de energie:

$$\mathrm{Ry} = \frac{1}{2}\frac{me^4}{\hbar^2} \qquad (1.8)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

In aceste unitati relatia (1.7) poate fi scrisa ca

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} Ry \qquad (1.9)$$

Nivelul energetic cu n = 1 se numeste nivel fundamental iar primul nivel excitat se numeste nivel de rezonanta

Energia necesara excitarii electronului pe nivelul de rezonanta se numeste energie de rezonanta (E_r)

Pentru ionizarea atomului de hidrogen, adica pentru separarea electronului de nucleu este necesara energia de ionizare (E_i)

$$E_i = |E_\infty - E_1| = \frac{1}{2}\frac{\mu e^4}{\hbar^2} \qquad (1.10)$$

Pentru $\mu = m$, $E_i = Ry$ sau $E_i \cong 13{,}53$ eV. Putem scrie:

$$E_r = |E_2 - E_1| = \frac{3}{4}E_i \qquad E_r \sim 10{,}15 \text{ eV} \qquad (1.11)$$

In spectroscopie, in loc de energiile nivelelor E_n, se lucreaza cu numerele de unda $\tilde{\nu}_n = \frac{E_n}{2\pi\hbar c}$, exprimate in cm^{-1}.

1.2 Functiile de Unda

Notind functiile de unda radiale ale spectrului discret cu $R_{nl}(r)$, solutiile ecuatiei (1.1) sunt:

$$\Psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi) \qquad (1.12)$$

Functiile unghiulare $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ (functiile sferice) pot fi exprimate prin functiile Legendre:

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \text{const.}\, P_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi} \qquad (1.13)$$

$$P_l^m(\cos\theta) = \sin^m\theta \frac{d^m P_l(\cos\theta)}{(d\cos\theta)^m} \qquad (1.14)$$

$P_l(\cos\theta)$ fiind polinoamele Legendre:

$$P_l(\cos\theta) = \frac{1}{2^l l!}\frac{d^l}{(d\cos)^l}\left(\cos^2\theta - 1\right)^l \qquad (1.15)$$

Stabilind valoarea constantei prin conditia de normare:

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} |Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2 \sin\theta d\theta d\varphi = 1,$$

obtinem:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\varphi),\quad \Theta_{lm}^{(0)} = (-1)^m\sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!}}P_l^m(\cos\theta),\ \text{pentru } m \geq 0 \quad (1.16)$$

Pentru $m < 0$:

$$\Theta_{l,|m|} = (-1)^m\Theta_{l|m|} \quad (1.17)$$

Functiile sferice indeplinesc conditia de ortonormare

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} Y_{l,m}\,Y_{lm}\sin\theta\,d\theta\,d\varphi = \delta_{ll}\,\delta_{mm} \quad (1.18)$$

Dam in continuare expresiile functiilor Y_{lm} pentru $l = 0, 1, 2, 3$

$$l=0:\ Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$l=1:\ Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta,\quad Y_{1,\pm1} = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{\pm i\varphi}$$

$$l=2:\ Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{4\pi}}\left(\frac{3}{2}\cos^2\theta - \frac{1}{2}\right)$$

$$Y_{2,\pm1} = \mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\cos\theta\sin\theta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{2,\pm2} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin^2\theta e^{\pm i2\varphi} \quad (1.19)$$

$$l=3:\ Y_{30} = \sqrt{\frac{7}{4\pi}}\left(\frac{5}{2}\cos^2\theta - \frac{3}{2}\cos\theta\right)$$

$$Y_{3,\pm1} = \mp\frac{1}{4}\sqrt{\frac{21}{4\pi}}\sin\theta\left(5\cos^2\theta - 1\right)e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{3,\pm2} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{2\pi}}\sin^2\theta\cos\theta e^{\pm i2\varphi}$$

$$Y_{3,\pm3} = \sqrt{\frac{35}{64\pi}}\sin^3\theta e^{\pm i3\varphi}$$

Functiile de unda radiale ale spectrului discret, $R_{nl}(r)$ au forma:

$$R_{nl}(r) = \frac{1}{(2l+1)!}\sqrt{\frac{(n+l)!}{(n-l-1)2n}}\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{Zr}{na_0}}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^{l} \times F\left[-(n-l-1),2l+2,\frac{2Zr}{na_0}\right] \quad (1.20)$$

unde $a_0 = \hbar^2/me^2 = 0{,}529\ 10^{-8}$ cm, este unitatea atomica de lungime (raza Bohr), iar F este functia hipergeometrica exprimata prin:

$$F(\alpha,\beta,\chi) = 1 + \frac{\alpha}{\beta\ 1!}\chi + \frac{\alpha(\alpha+1)}{\beta(\beta+1)2!}\chi^2 + \frac{\alpha(\alpha+1)(\alpha+2)}{\beta(\beta+1)(\beta+2)3!}\chi^3 + \ldots\ldots \quad (1.21)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Daca α este un numar intreg negativ, ca in (1.20), atunci $F(\alpha,\beta,\chi)$ trece intr-un polinom de grad $|\alpha|$ [12], care se exprima prin polinomul Laguerre

$$L_n^m(\chi) = (-1)^m \frac{n!}{(n-m)!} e^{\chi} \chi^{-m} \frac{d^{n-m}}{d\chi^{n-m}} e^{-\chi} \chi^n \tag{1.22}$$

$$L_n^m(\chi) = (-1)^m \frac{n!}{(n-m)!} F\left((n-m, m+1, \chi)\right) \tag{1.23}$$

In acest fel avem

$$R_{nl}(r) = -\sqrt{\frac{(n-\ell-1)!}{[(n+1)!]^3 2n}} \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{na_0}} \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right) \tag{1.24}$$

Functiile $R_{nl}(r)$ indeplinesc conditia de ortonormare

$$\int R_{nl}(r) R_{n'l}(r) r^2 dr = \delta_{nn'} \tag{1.25}$$

Dam in continuare expresiile functiilor $R_{nl}(r)$ pentru $n = 1, 2, 3$ exprimind r in unitati a_0 si omitind din toate expresiile factorul comun $Z^{3/2} a_0^{-3/2}$

$$R_{10} = 2e^{-r}$$

$$R_{20} = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\frac{r}{2}} \left(1 - \frac{1}{2} r\right); \quad R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6}} e^{-\frac{r}{2}} r; \tag{1.26}$$

$$R_{30} = \frac{2}{3\sqrt{3}} e^{-\frac{r}{3}} \left(1 - \frac{2}{3} r + \frac{2}{27} r^2\right);$$

$$R_{31} = \frac{8}{27\sqrt{6}} e^{-\frac{r}{3}} r \left(1 - \frac{1}{6} r\right), \quad R_{32} = \frac{4}{81\sqrt{30}} e^{-\frac{r}{3}} r^2;$$

Folosind relatia (1.24) se pot calcula valorile medii ale marimii r^k:

$$\langle r^k \rangle = \int R_{nl}^2 r^{k+2} dr$$

$$\langle r \rangle = \frac{1}{2} \left\{3n^2 - l(l-1)\right\} \frac{a_0}{Z}$$

$$\langle r^2 \rangle = \frac{n^2}{2} \left\{5n^2 + 1 - 3l(l+1)\right\} \frac{a_0^2}{Z^2} \tag{1.27}$$

$$\langle r^{-1} \rangle = \frac{1}{n^2} \frac{Z}{a_0}$$

$$\langle r^{-2} \rangle = \frac{1}{n^3 (l+1/2)} \frac{Z^2}{a_0^2}$$

$$\langle r^{-3} \rangle = \frac{1}{n^3 (l+1)(l+1/2) l} \frac{Z^3}{a_0^3}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1.3 Distributia spatiala a densitatii electronice

Conform principiilor mecanicii cuantice, electronul intr-o stare data, nu poate fi localizat Fiecarei stari i se asociaza o distributie spatiala a densitatii electronice:

$$\rho(r,\theta,\varphi) = e|\Psi(r,\theta,\varphi)|^2 \qquad (1.28)$$

Utilizind un tablou intuitiv al distibutiei densitatii electronice, de multe ori se foloseste notiunea de "nor electronic"

In relatia (1.28), $|\Psi|^2$ reprezinta densitatea de probabilitate:

$$|\Psi|^2 = R_{nl}^2(r)|Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2 \qquad (1.29)$$

Data fiind normarea functiilor R_{nl} si Y_{lm}, $R^2_{nl}(r)r^2 = D_{nl}(r)$ da probabilitatea de a gasi electronul la o distanta data r de nucleu, raportata la unitatea de distanta si analog $|Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2$ da probabilitatea de a gasi electronul dupa o directie data, probabilitate raportata la unitatea de unghi solid.

Distributia radiala a densitatii electronice in atom se caracterizeaza cu ajutorul functiei $D_{nl}(r)$. Aceasta functie este nula pentru r = 0 si are n-l maxime intre care se anuleaza.

Pentru l = n-1, adica pentru starile 1s, 2p, 3d se obtine numai un singur maxim pentru $r = (a_0/Z)n^2$ (riguros egala cu raza Bohr). Odata cu micsorarea lui l numarul maximelor pentru un n dat creste, primul maxim se apropie de nucleu, iar ultimul, cel mare ca valoare se departeaza de nucleu. (vezi figura 1.2)

Distributia unghiulara a densitatii electronice se caracterizeaza cu ajutorul functiei $|Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2$. In figura 1.3 sunt prezentate o serie de grafice reprezentind distributia unghiulara a densitatilor electronice pentru un cimp cu simetrie sferica, corespunzatoare valorilor lui l cuprinse intre 0 si 3 in care, pentru fiecare directie se da valoarea corespunzatoare a densitatii. Pentru starile s cu simetrie sferica (l = 0) $|Y_{00}|^2$ = const. si se reprezinta printr-o sfera, iar pentru celelalte stari (l >0), $|Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2$ depinde doar de unghiul θ si nu depinde de unghiul φ, fapt datorita caruia distributia prezinta o distributie cu simetrie axiala fata de axa z. In figura 1.3 este prezentata distributia intr-un plan vertical. Pentru un l dat, distributia depinde doar de $|m_l|$ si numarul maximelor functiei $|Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2$ este $l - |m_l| + 1$ atunci cind θ variaza de la 0 la π.

Distibutia densitatii electronice este de o deosebita importanta in procesele de interactiune dintre atomi, in special in problema formarii legaturilor chimice dintre atomi in molecula.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

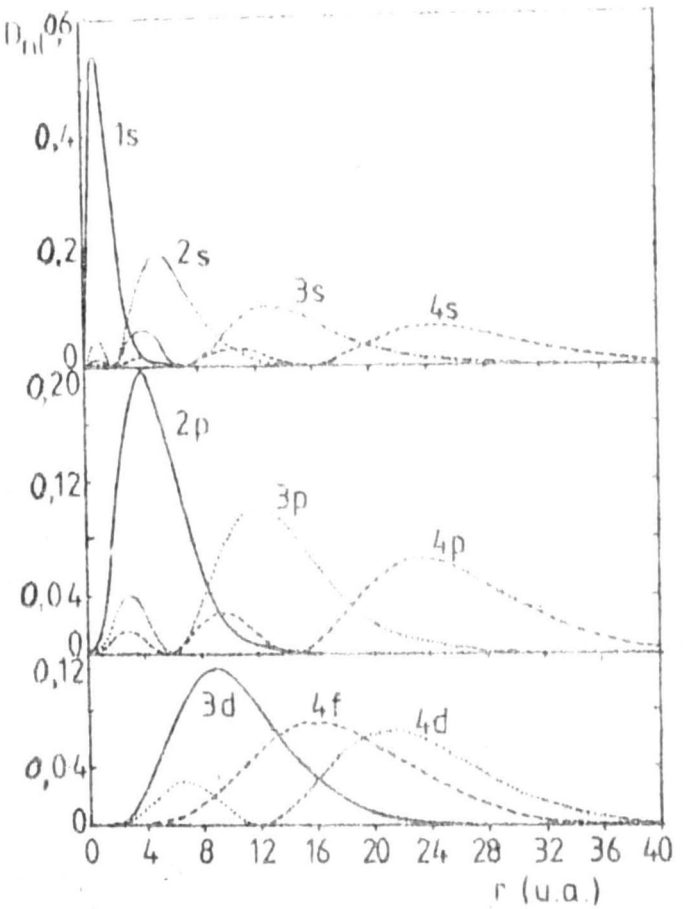

Figura 1.2

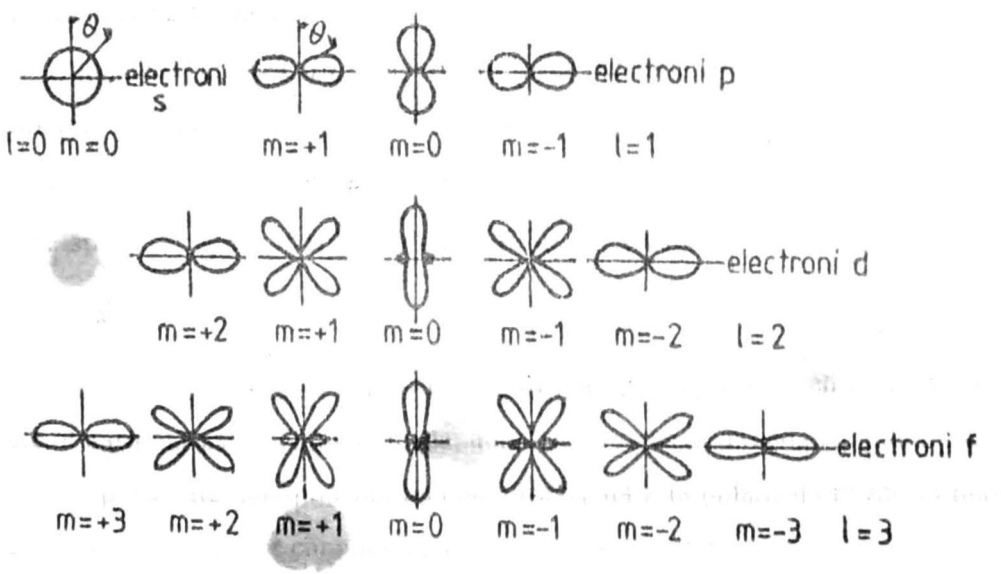

Figura 1.3

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1.4 Regularitatile seriale ale spectrului hidrogenului.

1.4.1. Regulile de selectie pentru tranzitiile radiative de dipol electric.

Numim linie spectrala radiatia provenita din tranzitia electronului intre doua stari stationare a si b

Intensitatea liniei spectrale este:

$$I(a,b) = N(a)h\nu A(a,b) \tag{1.30}$$

unde N(a) este numarul de atomi in starea a si A(a,b) este probabilitatea emisiei spontane pentru aceasta tranzitie, ν este frecventa radiatiei emise $h\nu = |E_a - E_b|$

Pentru tranzitia dipolara electrica [13]

$$A(a,b) = \frac{64\pi^2\tilde{\nu}^3}{3h}\left|\langle a|\mathbf{P}|b\rangle\right|^2 \tag{1.31}$$

unde P este momentul dipolar $\mathbf{P} = -e\mathbf{r}$. (1.32)

Introducind (1.31) si (1.32) in relatia (1.30) obtinem pentru intensitatea radiatiei dintr un atom expresia:

$$I(a,b) = \frac{64e^2\pi^2 c}{3}\tilde{\nu}^4|r_{ab}|^2 \tag{1.33}$$

In relatia (1.33) r_{ab} este elementul de matrice $\langle\Psi_a|\mathbf{r}|\Psi_b\rangle$; $|r_{ab}|^2 = |x_{ab}|^2 + |y_{ab}|^2 + |z_{ab}|^2$

Daca I(a,b) ≠ 0, tranzitia se numeste permisa, daca I(a,b) = 0, tranzitia se numeste interzisa

Relatiile prin care se stabilesc conditiile in care o tranzitie este permisa poarta numele de reguli de selectie. Pentru a stabili regulile de selectie pentru radiatia de dipol electric calculam valorile elementelor de matrice ale coordonatelor x, y, z.

Pentru coordonata $z = r\cos\theta$, elementul de matrice corespunzator trecerii din stare (nlm) in starea (n'l'm') este

$$\langle nlm|z|n'l'm'\rangle = \int_0^\infty R_{nl}R_{n'l'}r^3dr\int_0^\pi \Theta_{lm}\Theta_{l'm'}\cos\theta\sin\theta d\theta\,\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{-i(m-m')\varphi}d\varphi \tag{1.34}$$

Integrala dupa φ are valoarea 1 daca m = m' si zero daca m ≠m'.

In cazul m = m' , se poate arata usor ca integrala dupa θ este nula in afara cazului in care l' = l ± 1 [10].

Pentru elementele de matrice dupa x si y e convenabil sa studiem comportarea componentelor $A = x + iy = r\sin\theta e^{i\varphi}$, si $B = x - iy = r\sin\theta e^{-i\varphi}$. In functie de A si B :

x = (1/2) (A+B) iar y = (1/2i)(A-B)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Astfel

$$\langle nlm|x+iy|n'l'm'\rangle \int_0^\infty R_{nl}R_{n'l'}r^3dr\int_0^\pi \Theta_{lm}\Theta_{l'm'}\sin^2\theta d\theta \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{i(m-m'+1)\varphi}d\varphi \qquad (1.35)$$

Pentru ca integrala dupa φ sa fie diferita de zero, $m' = m + 1$

In acest caz, integrala dupa θ este nenula numai daca $l' = l + 1$

In concluzie, tranzitiile de dipol electric sunt permise atunci cind sunt indeplinite urmatoarele reguli de selectie

$$\Delta l = \pm 1,\ \Delta m = 0, \pm 1 \qquad (1.36)$$

In ceea ce priveste numerele cuantice n si n', nu se impune nici o conditie

In cazul in care aceste conditii nu sunt indeplinite, pot fi posibile tranzitii de cuadrupol electric sau de dipol magnetic. Probabilitatile pentru aceste tranzitii sunt de cca. 10^4 ori mai mici decit cea pentru tranzitia dipolara electrica

1.4.2. Seriile Spectrale

Regulile de selectie (1.36) permit explicarea alcatuirii spectrului hidrogenului din serii de linii pentru care numerele de unda $\tilde{\nu}$ verifica relatia:

$$\tilde{\nu} = R\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2}\right) \quad n'>n \quad \text{întregi} \qquad (1.37)$$

unde R este cunoscuta constanta a lui Rydberg ($R = 109.677{,}5\ cm^{-1}$)

Fiecare serie cuprinde un set de linii avind o valoare particulara comuna a lui n, astfel dupa cum urmeaza;

n	Numele Seriei	Lungimea de unda (Å) Prima Linie (principala)	Limita Seriei
1	Lyman	1216	912
2	Balmer	6562	3648
3	Paschen	18571	8208
4	Bracket	40500	14600
6	Pfund	74560	-

Seria Lyman se situeaza in ultravioletul de vid, seria Balmer acopera domeniul vizibil al spectrului hidrogenului, celelalte sunt in infrarosu.

In absorbtie a fost descoperita mai tirziu (1953, C. Humphreys) linia principala a unei a sasea serii ($n = 6$, $\lambda = 12{,}37\ \mu$) in domeniul infrarosu.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru doua nivele n, n' se realizeaza acele tranzitii nl - n'l' care satisfac regulile de selectie (1.36)

Astfel pentru n = 1 (seria Lyman) sunt permise tranzitiile 1s-n'p, pentru n = 2 (seria Balmer) sunt permise tranzitiile 2s - n'p, 2p - n's, 2p - n'd, s a m d

Pentru liniile hidrogenului se utilizeaza unele notatii speciale In ordinea descresterii lungimii de unda, ele se noteaza L_α, L_β, L_γ, pentru seria Lyman; H_α, H_β, H_γ, pentru seria Balmer, etc

Linia de rezonanta a atomului de hidrogen este, evident linia principala a seriei Lyman L_α cu λ = 1215,68 A care se gaseste in ultravioletul de vid

Cele mai importante linii din vizibil si ultraviolet apropiat sunt liniile seriei Balmer:

H_α	6562,73 A	H_ε	3970,07 A
H_β	4861,33 A	H_ζ	3889,06 A
H_γ	4340,47 A	H_η	3835,39 A
H_δ	4101,74 A	H_θ	3797,90 A

Cuanta de radiatie emisa ca urmare a tranzitiei de la nivelul n' la n are energia:

$$h\nu = E_{n'} - E_n = \frac{\mu e^4 Z^2}{2\hbar^2}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2}\right) \qquad (1.38)$$

Exprimind energia in numere de unda $\tilde{\nu}$:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{n'} - \nu_n = \frac{\mu e^4}{4\pi c\hbar^3}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2}\right) \quad (1.39)$$

Valoarea expresiei $\frac{\mu e^4}{4\pi c\hbar^3}$, calculata in functie de valorile constantelor m, e, c, $\hbar$, coincide cu valoarea gasita experimental pentru constanta Rydberg, R

1.5 Spectrele atomilor hidrogenoizi

Sistemele de nivele energetice ale ionilor unielectronici He^+, Li^{2+}, Be^{3+} etc sunt asemanatoare celor ale atomului de hidrogen, de aceea acesti ioni se numesc hidrogenoizi

Constanta R depinde de masa redusa a electronului $\mu = \frac{mM}{m+M}$ si, ca urmare, si de masa M a nucleului. Deoarece m << M diferenta dintre constantele R pentru doua mase diferite M_1 si M_2 nu este mare Astfel pentru H si He $\frac{R_H}{R_{He}} = 0{,}999596$

Pentru (m / M) >0, μ >m, obtinem

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$R_{\infty} = \frac{1}{2\pi hc} R_{\infty} \qquad (1.40)$$

se poate vedea usor ca pentru o masa finita M a nucleului

$$R_M = \frac{1}{1 + \frac{m}{M}} R_{\infty} \qquad (1.41)$$

Conform relatiei (1.7), $E_n \sim Z^2$. In acest fel pentru ioni cu sarcina nucleului Z, potentialele de ionizare E_i si de rezonanta E_r sunt de Z^2 ori mai mari decit cele ale hidrogenului, iar lungimile de unda ale liniilor de rezonanta de Z^2 ori mai mici (vezi tabela 1.1)

Tabela 1.1

Z	Element	λ_{rez} (Å)
1	H	1215,08
2	He^+	303,78
3	Li^{2+}	135,02
4	Be^{3+}	75,94
5	B^{4+}	48,58
6	C^{5+}	33,74

1.6 Structura fina a nivelelor de energie si a liniilor spectrale

1.6.1. Corectiile relativiste

Ecuatia Schrödinger (1.1) poate fi folosita atita timp cit efectele relativiste se pot neglija. In cazul in care aceste efecte devin importante tratarea riguroasa a sistemului se face in cadrul teoriei lui Dirac [14].

In cazul atomului de hidrogen, experienta arata ca efectele relativiste pot fi considerate "corectii" la energiile obtinute pina acum si, prin urmare, ele pot fi tratate in cadrul teoriei perturbatiilor.

Sistemul de nivele energetice pe care-l vom obtine in ordinul intii al teoriei perturbatiilor este acelasi cu cel dat de solutia riguroasa a ecuatiilor relativiste ale lui Dirac si coincid cu cele determinate experimental.

1. Corectia de variatie a masei electronului cu viteza

Efectul relativist de variatie a masei cu viteza, conduce la expresia relativista pentru energia totala a particulei de masa m in cimpul $V(r)$:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\mathcal{E} = \mathcal{U} + \sqrt{m^2c^4 + p^2c^2} \qquad (1.42)$$

In relatia (1.42) p este impulsul relativist

$$p = \frac{mv}{\sqrt{1-\beta^2}} \qquad (1.43)$$

unde $\beta = \frac{v}{c} << 1$, m este masa de repaus a electronului

Dezvoltind in serie radicalul din relatia (1.42):

$$mc^2\sqrt{1+\frac{p^2}{m^2c^2}} = mc^2\left(1+\frac{p^2}{2m^2c^2}-\frac{1}{8}\frac{p^4}{m^4c^4}+\ldots\right) \qquad (1.44)$$

Energia totala accesibila experientei fiind $E = \mathcal{E} - mc^2$, hamiltonianul sistemului va fi:

$$H = \mathcal{U} + \frac{p^2}{2m^2} - \frac{1}{8}\frac{p^4}{m^3c^2}+\ldots \qquad (1.45)$$

In relatia (1.45) vom pastra doar pina la termenul al treilea, urmatorii fiind foarte mici in comparatie cu al doilea si astfel pot fi folositi ca o perturbatie. Vom avea de rezolvat ecuatia:

$$\left[\frac{p^2}{2m}+\mathcal{U}(r)-\frac{1}{8}\frac{p^4}{m^3c^2}\right]\Psi = E\Psi \qquad (1.46)$$

Presupunind ca energiile si functiile de unda nu difera mult de acelea ale ecuatiei nerelativiste:

$$\left[\frac{p^2}{2m}+\mathcal{U}(r)\right]\Psi_0 = E_0\Psi_0 \qquad (1.47)$$

se poate scrie:

$$\frac{p^2}{2m}\Psi = (E-\mathcal{U})\Psi \qquad (1.48)$$

Aplicind in relatia (1.48) inca o data p^2 obtinem:

$$p^4\Psi = 4m^2(E-\mathcal{U})^2\Psi \qquad (1.49)$$

Tinind cont de relatia (1.49) ecuatia relativista (1.46) devine:

$$\left\{\frac{p^2}{2m}+\left[(\mathcal{U}-E)-\frac{1}{2mc^2}(\mathcal{U}-E)^2\right]\right\}\Psi = 0 \qquad (1.50)$$

Termenul $-\frac{1}{2mc^2}(\mathcal{U}-E)^2$ reprezinta termenul de perturbatie pe care il notam cu $\mathcal{H}'$

Corectia la energia E_0 in ordinul intii al teoriei perturbatiilor va fi:

$$(\Delta E)_{nl} = \langle nl|\mathcal{H}'|nl\rangle = -\frac{1}{2mc^2}\left[\langle\mathcal{U}^2\rangle_{nl} - 2E_n\langle\mathcal{U}\rangle_{nl} + E_n^2\right] \qquad (1.51)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

unde E_n este energia atomului in aproximatia de ordin zero, data de relatia (1.6)

Introducind in relatia (1.51) expresia energiei potentiale coulombiene

obtinem

$$(\Delta E)_{nl} = \frac{1}{2mc^2}\left[Z^2e^2\left\langle r^{-3}\right\rangle_{nl} + 2E_nZe^2\left\langle r^{-1}\right\rangle_{nl} + E_n^2\right] \qquad (1.52)$$

Tinind seama de expresiile (1.6) si (1.27), relatia (1.52) se va scrie

$$(\Delta E)_{nl} = \alpha^2\left\{\frac{3}{4n} - \frac{1}{l+1/2}\right\}\frac{Z^4}{n^3}R_\infty \qquad (1.53)$$

unde constanta $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$, adimensionala, este numita constanta structurii fine (constanta Sommerfeld) [15]

2. Corectia de interactie spin-orbita

Electronul trebuie considerat ca avind un moment propriu mecanic sau spin (**s**), nelegat de miscarea lui in spatiu

In teoria lui Dirac spinul electronului este introdus ca o consecinta a cerintelor transformarilor relativiste

Valoarea proprie a patratului spinului, s^2 este $\hbar^2 s(s+1)$, iar valoarea proprie a componentei s_z este $m_s\hbar$, unde m_s este numarul cuantic magnetic de spin, care pentru electroni nu poate lua decit valorile $\pm(1/2)$

In afara de moment cinetic propriu, electronul prezinta si un moment magnetic μ, legat de **s** prin relatia:

$$\mu = -\frac{e}{mc}\mathbf{s} \qquad (1.54)$$

Efectul spinului asupra spectrelor unielectronice provine din interactia momentului magnetic μ cu cimpul magnetic efectiv **H** indus de miscarea lui cu viteza **v** in cimpul electric al nucleului **E**. Aceasta interactie este cunoscuta ca interactia spin-orbita.

In sistemul de coordonate al electronului expresia lui **H** este:

$$\mathbf{H} = \frac{1}{c}(\mathbf{E} \times \mathbf{v}) \qquad (1.55)$$

$$\text{Cum } \mathbf{E} = -\frac{\nabla u}{e} \qquad (1.56)$$

$$\text{iar } \nabla u(r) = -\frac{\partial u}{\partial r}\frac{\mathbf{r}}{r} \qquad (1.57)$$

obtinem pentru expresia cimpului indus (1.55):

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\mathbf{H} = \frac{1}{ce}\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial r}\frac{1}{r}(\mathbf{r} \times \mathbf{v}) \qquad (1.58)$$

sau

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{mce}\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial r}\frac{1}{r}\mathbf{l} \qquad (1.59)$$

unde $\mathbf{l} = \mathbf{r} \times m\mathbf{v}$ este momentul cinetic orbital al electronului

Corectia la energia nivelelor se poate calcula pornind de la relatia care da energia de interactie a unei particule cu moment magnetic μ intr-un cimp magnetic $\mathbf{H}$:

$$E' = -\mu \mathbf{H} \qquad (1.60)$$

Asociind energiei de interactie E', hamiltonianul de interactie (spin-orbita $\mathbf{H}'$) si exprimind μ si $\mathbf{H}$ prin relatiile (1.54) si (1.59) respectiv obtinem

$$\mathbf{H}' = -\frac{1}{m^2c^2}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial r}\right)\mathbf{l}\,\mathbf{s} \qquad (1.61)$$

Expresia (1.61) este obtinuta considerind o miscare uniforma a electronului (cu viteza v) Considerarea miscarii accelerate a electronului[12] conduce la impartirea membrului drept al relatiei (1.61) cu 2, adica:

$$\mathbf{H}' = -\frac{1}{2m^2c^2}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial r}\right)\mathbf{l}\,\mathbf{s} = \xi(r)\,\mathbf{l}\,\mathbf{s} \qquad (1.62)$$

$\zeta(r)$ este o constanta de interactie spin-orbita.

Expresia (1.62) contine produsul scalar al vectorilor $\mathbf{l}$ si $\mathbf{s}$, din acest motiv acesta interactie se numeste interactie spin-orbita. Ea este de natura relativista si inceteaza cind $v/c \to 0$

Interactia spin-orbita (1.62) depinde nu numai de marimea momentului cinetic orbital $\mathbf{l}$ ci si de orientarea momentelor $\mathbf{l}$ si $\mathbf{s}$ unul fata de celalalt, adica de marimea momentului total al atomului: $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$.

Valorile proprii ale patratului momentului total $\mathbf{j}^2$ sunt: $\hbar j(j+1)$, unde j este numărul cuantic total. La o valoare data a lui l, $j = l \pm 1/2$ (pentru $l = 0$, $j = l + 1/2$). Proiectia momentului total pe directia z, j_z are ca valoare proprie: $\hbar m_j$, $|m_j| \le j$, $m_j = m_l + m_s$.

In cele ce urmeaza, pentru m_j vom omite indicele j, intelegind prin m numarul cuantic magnetic total.

La un j dat numarul cuantic m poate lua $2j + 1$ valori. in acest fel, nivelului nlj ii corespund $2j + 1$ stari (degenerate). Marimea $2j + 1$ se numeste ponderea statistica a nivelului j

---

[12] Thomas [Nature (1926)] si Frenkel [Zeits f. Phys. (1926)] au obtinut formula care verifica experienta si care este identica cu cea obtinuta in teoria Dirac

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

valoarea lui j se noteaza ca indice inferior, dreapta. Astfel starea n, l = 1, j = 1/2 se noteaza $np_{1/2}$, etc. Numarul j se mai numeste numar cuantic intern.

Momentul cinetic total al oricarui sistem izolat se conserva, de aceea starea atomului poate fi caracterizata de valoarea momentului **j** chiar si in cazul in care, separat, momentele cinetic si de spin nu se conserva.

Ca urmare a interactiei spin-orbita, energia atomului in starile $j = l + 1/2$ si $j = l - 1/2$ vor fi diferite, interactia ducind la despicarea nivelului nl in doua componente (cu exceptia $l = 0$).

Pentru a determina energiile componentelor vom exprima interactia spin-orbita (1.62) in functie de **j**.

Deoarece $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$, $\mathbf{j}^2 = \mathbf{l}^2 + 2\mathbf{ls} + \mathbf{s}^2$, iar $\mathbf{ls} = (1/2)(\mathbf{j}^2 - \mathbf{l}^2 - \mathbf{s}^2)$ (1.63)

Introducind in (1.62) expresia potentialului coulombian $\mathcal{U} = -\frac{Ze^2}{r}$ si tinind seama de (1.63) obtinem:

$$H'' = \frac{Ze^2}{2m^2c^2}\frac{1}{r^3}\frac{1}{2}(\mathbf{j}^2 - \mathbf{l}^2 - \mathbf{s}^2) = \xi(r)\frac{1}{2}(\mathbf{j}^2 - \mathbf{l}^2 - \mathbf{s}^2) \tag{1.64}$$

Termenul H'' reprezentind un termen de perturbatie, corectia la energia nivelolor in ordinul intii va fi:

$$(\Delta E)''_{nlj} = \langle nlj|H''|nlj\rangle = \frac{Ze^2\hbar^2}{2m^2c^2}\left\{\frac{1}{2}\left[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)\right]\right\}\langle r^{-3}\rangle_{nl} \tag{1.65}$$

sau

$$(\Delta E)''_{nlj} = \xi_{nl}\frac{1}{2}\left[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)\right] \tag{1.66}$$

In relatia (1.66)

$$\xi_{nl} = \frac{Ze^2\hbar^2}{2m^2c^2}\langle r^{-3}\rangle_{nl} \tag{1.67}$$

sau

$$\xi_{nl} = \hbar^2\langle\xi(r)\rangle_{nl} \tag{1.68}$$

Relatia (1.67) poate fi scrisa, tinind seama de relatiile (1.27) ca:

$$\xi_{nl} = \frac{e^2\hbar^2Z^4}{2m^2c^2a_0^3n^3l(l+1/2)(l+1)} \tag{1.69}$$

Astfel:

$$(\Delta E)''_{nlj} = \alpha^2\frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2l(l+1)(l+1/2)}\frac{Z^4}{n^3}R_y \tag{1.70}$$

Comparind formulele (1.53) si (1.70) constatam ca ambele efecte, de provenienta

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

relativista, sunt de acelasi ordin de marime. Se poate usor constata ca in ambele cazuri starile $j = l + 1/2$ si $j = l - 1/2$, sumarea celor doua expresii $(\Delta E)'$ si $(\Delta E)''$ duce la aceeasi expresie

$$\Delta E_{nlj} = (\Delta E)' + (\Delta E)'' = \alpha \left[\frac{3}{4n} - \frac{1}{j+1/2} \right] \frac{Z^4}{n^3} R_y \qquad (1.71)$$

Observam ca in timp ce relatia (1.70) isi pierde sensul pentru $l = 0$, relatia (1.71) poate fi aplicata pentru toate valorile lui l inclusiv pentru $l = 0$.

In tabela 1.2 sunt prezentate cateva valori numerice pentru corectiile $\Delta E'$, $\Delta E''$ si ΔE [10]

Tabela 1.2

n	l	j	$\Delta E'$ (cm^{-1})	$\Delta E''$ (cm^{-1})	ΔE(cm^{-1})
1	0	1/2	-7,300	+5,840	-1,460
2	0	1/2	-1,186	+0,730	-0,456
	1	1/2	-0,213	-0,243	-0,456
		3/2	-0,213	+0,122	-0,091
3	0		-0,379	+0,216	-0,162
	1	1/2	-0,090	-0,072	-0,162
		3/2	-0,090	+0,036	-0,054
		3/2	-0,032	-0,022	-0,054
		5/2	-0,032	+0,014	-0,018

Figura 1.4 prezinta structura fina a nivelelor energetice conform tabelei 1.2.

1.6.2. Structura fina a liniilor spectrale. Multipletii -

Ca urmare a efectelor relativiste, nivelul energetic nl se despica in doua componente $j = l + 1/2$ si $j = l - 1/2$.

Aceasta despicare poarta numele de structura fina sau de multiplet.

Desi $\Delta E'$ si $\Delta E''$ depind fiecare de numarul cuantic l, suma lor, ΔE nu depinde de l. In acest fel, pentru toate nivelele n, l care se deosebesc numai dupa valorile lui l, componentele de structura fina cu acecasi valoare a lui j se suprapun.

Diferenta de energie dintre nivelele $j' = l + 1/2$ si $j'' = l - 1/2$ este :

$$\delta E_{j'j''} = \frac{\alpha^2 Z^4}{n^3 l(l+1)} R_y \qquad (1.72)$$

Relatia (1.72) arata ca marimea δE a despicarii scade cu cresterea lui n ca $1/n^3$ si de aceea aceasta despicare se observa indeosebi pentru nivele joase de energie.

Astfel despicarea nivelelor atomului de hidrogen $j = 1/2$ si $j = 3/2$ pentru $n = 2, 3, 4$, este respectiv: 0,36 cm^{-1}, 0,12 cm^{-1} si 0,044 cm^{-1}.

Considerand numai corectia de interactie spin-orbita, exprimata prin relatia (1.66) obtinem pentru $(\Delta E'')_{nlj}$ valorile:

$(1/2)l\zeta_{nl}$ cind $j = l + 1/2$ (1.73)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

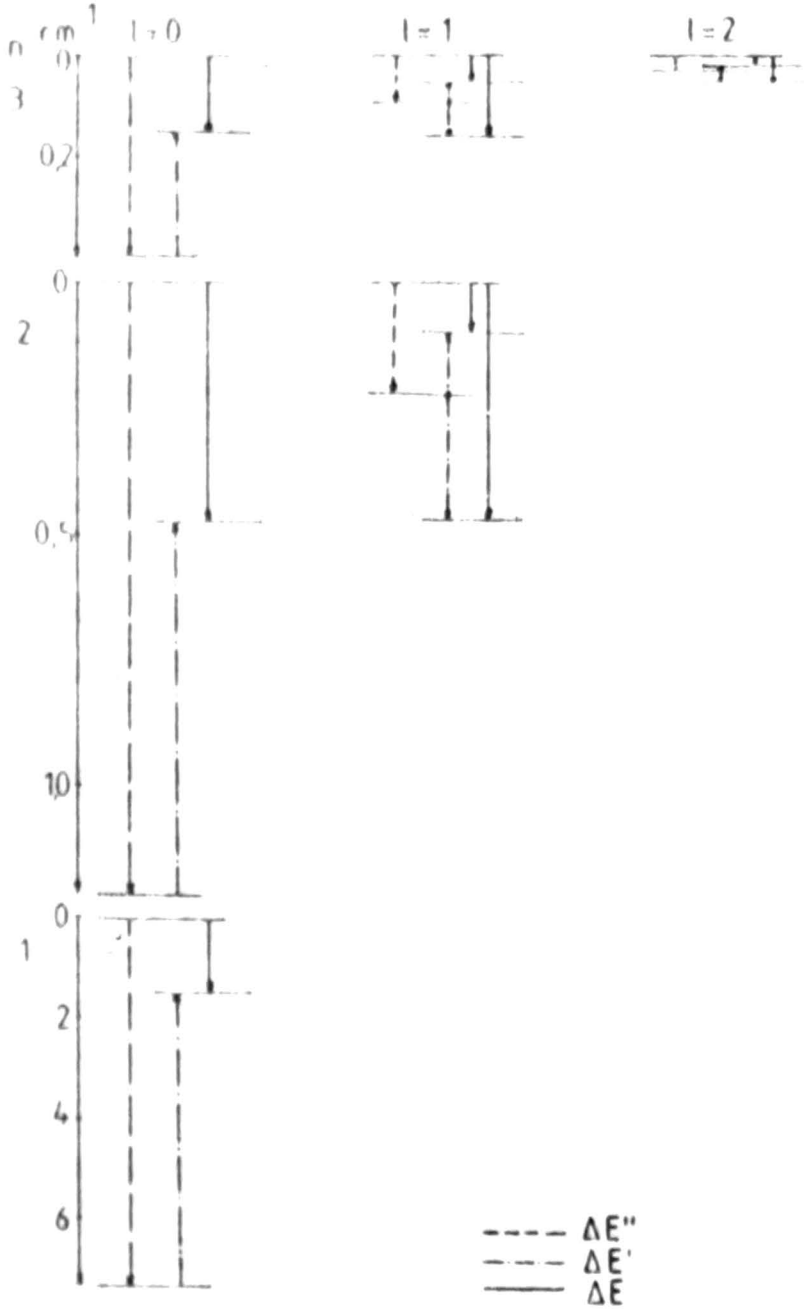

Figura 1 4

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$-(1/2)(l+1)\zeta_{nl}$ cînd $j = l - 1/2$ (1.73)

iar, $\delta E_{l,l-1/2} = \zeta_{nl}(l+1/2)$ (1.73')

Deoarece toate functiile potential rezonabile sunt functii crescatoare de r, parametrii ζ_{nl} sunt strict pozitivi.

De aceea nivelul cu j mai mare va avea o energie mai mare decit cel cu j mai mic.

Cele doua nivele in care fiecare configuratie nl se despica (cu exceptia l = 0) constituie un dublet. Termenii de dublet sunt desemnati ca $^2S_{1/2}$, $^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$, $^2D_{3/2}$, $^2D_{5/2}$. Indicele din stinga se numeste multiplicitate de spin $\chi = 2s + 1$.

Numarul cuantic n formeaza prefixul acestor simboluri: $2^2P_{1/2}$ sau $2^2P_{3/2}$.

Ansamblul de linii care rezulta ca urmare a tranzitiilor intre componentele de structura fina ale nivelelor nl si n'l', adica tranzitiile nlj→ n'l'j', se numeste multiplet.

Tranzitiile de dipol electric permise se efectueaza conform regulilor de selectie $\Delta l = \pm 1$, $\Delta j = 0, \pm 1$ (vezi Anexa 1). Radiatia emisa este nepolarizata.

In acest fel, structura fina a liniilor hidrogenului se poate gasi foarte usor.

Pentru seria Lyman, liniile prezinta o structura de dubleti fiind permise tranzitiile:

$1s_{1/2}$ --- $np_{1/2}$ si $1s_{1/2}$ --- $np_{3/2}$.

Distanta intre componentele dubletului coincide cu despicarea nivelului superior p si de aceea scade repede cu cresterea lui n.

Cel mai pronuntat caracter de dublet il prezinta linia de rezonanta L_α care, din pacate, este dificil de observat dat fiind situarea ei in ultravioletul de vid.

In cazul seriei Balmer sunt permise tranzitiile:

$2s_{1/2}$ --- $np_{1/2}$, $2p_{1/2}$ --- $ns_{1/2}$, $2p_{1/2}$ --- $nd_{3/2}$

$2s_{1/2}$ --- $np_{3/2}$, $2p_{3/2}$ --- $ns_{1/2}$, $2p_{3/2}$ --- $nd_{3/2}$

$2p_{3/2}$ --- $nd_{5/2}$.

Ca urmare a faptului ca in scara energiilor nivelele $ns_{1/2}$ si $np_{1/2}$, $np_{3/2}$ si $nd_{3/2}$ se suprapun, fiecare din liniile seriei Balmer se compune din 5 componente (figura 1.5).

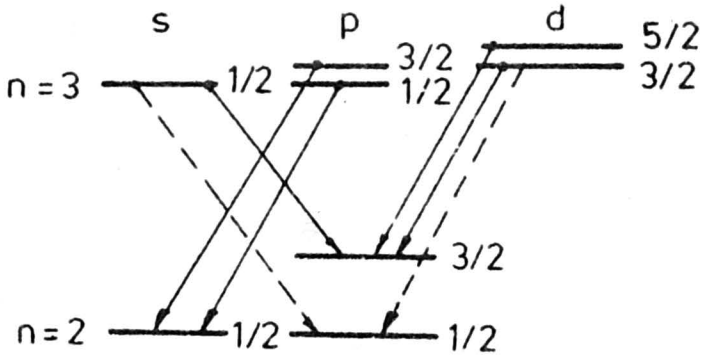

Figura 1.5

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Deoarece despicarea nivelelor inferioare este mai mare decit a celor superioare, liniile Balmer se compun din doua grupuri de linii apropiate (figura 1.6)

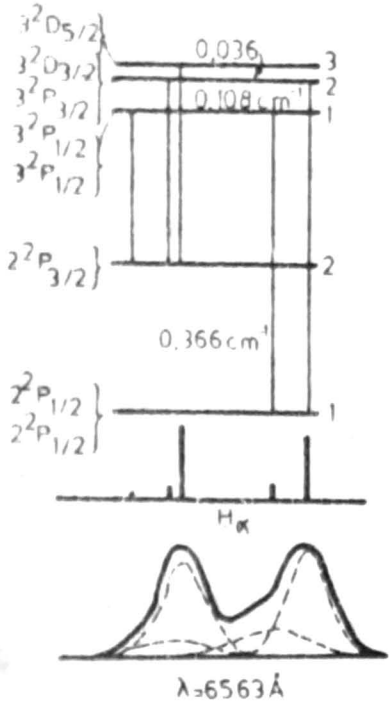

Figura 1.6

Distanta dintre cele doua grupuri este de 0.36 cm^{-1}, constanta pentru toate liniile seriei deoarece este despicarea nivelului inferior comun pentru toate tranzitiile: $2p_{3/2, 1/2}$.

Structura fina a liniei H_α, prezentata in figura 1.6, cel mai bine observata dintre toate liniile hidrogenului, a aratat o foarte buna coincidenta cu teoria.

In cazul ionilor hidrogenoizi, despicarea ΔE fiind proportionala cu Z^2 va creste considerabil. Foarte utile teoriei au fost cercetarile asupra structurii fine a liniei He^+ (λ = 4686 Å) corespunzatoare tranzitiei $n' = 4 \rightarrow n = 3$. Aceasta linie se compune din 8 componente a caror pozitie sunt intr-o perfecta concordanta cu teoria structurii fine [12].

1.6.3. Intensitatile liniilor spectrale

Definim linia spectrala ca radiatia asociata cu toate tranzitiile posibile intre starile care apartin la doua nivele energetice. Tinind seama de structura fina a nivelelor energetice, acestea vor contine $2j + 1$ stari.

Radiatia care rezulta dintr-o tranzitie intre o pereche particulara de stari se numeste o componenta a liniei spectrale.

Intensitatea componentei emise ca urmare a tranzitiei de la starea a la o stare b (in erg/s) este

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$I(a,b) = N(a)h\nu A(a,b) \qquad (1.74)$$

unde N(a) este numarul de atomi in starea a iar A(a,b) probabilitatea de emisie spontana pentru tranzitia respectiva. Pentru radiatia dipolar electrica:

$$A(a,b) = \frac{64\pi^4\tilde{\nu}^3}{3h}\left|\langle a|\mathbf{P}|b\rangle\right|^2$$

unde $\mathbf{P} = -e\mathbf{r}$ (momentul dipolar electric al tranzitiei).

In majoritatea surselor de lumina, conditiile excitarii atomilor sunt suficient de izotrope pentru a presupune ca numerele atomilor in diferite stari ale aceluiasi nivel sunt egale. Aceasta este numita excitare naturala.

Intensitatea liniei in excitare naturala, pentru radiatia electrica dipolara, ca urmare a tranzitiei de la un nivel A la un nivel B este:

$$I(A,B) = N(A)h\nu\frac{64\pi^4\tilde{\nu}^3}{h}\sum_{a,b}\left|\langle a|\mathbf{P}|b\rangle\right|^2 \qquad (1.75)$$

Vom numi suma patratelor componentelor de matrice din (1.75), taria liniei, S(A,B):

$$S(A,B) = \sum_{a,b}\left|\langle a|\mathbf{P}|b\rangle\right|^2 \qquad (1.76)$$

Vom numi $\left|\langle a|\mathbf{P}|b\rangle\right|^2$ taria componentei (a,b).

Se pot introduce sume partiale, numai peste a sau peste b, notind:

$$S(a,B) = \sum_{b}\left|\langle a|\mathbf{P}|b\rangle\right|^2,\ S(A,b) = \sum_{a}\left|\langle a|\mathbf{P}|b\rangle\right|^2 \qquad (1.77)$$

Astfel:

$$S(A,B) = \sum_{a}S(a,B) = \sum_{b}S(A,b) = \sum_{a,b}S(a,b) \qquad (1.78)$$

Intensitatea liniei spectrale poate fi scrisa in functie de numarul total de atomi de pe nivelul initial N(A):

$$I(A,B) = N(A)h\nu A(A,B) \qquad (1.79)$$

Cum $N(A) = (2j_A + 1)N(a)$ - (excitare naturala) din (1.79) vom obtine reletia:

$$A(A,B) = \frac{1}{2j_A+1}\frac{64\pi^4\tilde{\nu}^3}{3h}S(A,B) \qquad (1.80)$$

care leaga probabilitatile spontane de tariile liniilor.

In spectroscopie, intensitatile liniilor (sau componentelor) sunt caracterizate prin tariile liniilor (componentelor).

In cele ce urmeaza vom calcula valorile tariilor componentelor de structura fina, $S(nlj,n'l'j')$, pentru linia spectrala H_α, corespunzatoare tranzitiei $n = 3 \rightarrow n' = 2$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Acestea sunt:

$3^2D_{3/2} \rightarrow 2^2P_{3/2,1/2}$ } -tranzitie 3d →2p

$3^2D_{5/2} \rightarrow 2^2P_{3/2}$ }

$3^2P_{3/2,1/2} \rightarrow 2^2S_{1/2}$ -tranzitie 3p → 2s

$3^2S_{1/2} \rightarrow 2^2P_{3/2,1/2}$ -tranzitie 3s → 2p

Pentru inceput sa calculam, in termenii schemei nlm_lm_s, , elementele de matrice ale operatorului moment electric dipolar **P** dupa directia z. Ne amintim (relatia 1.36) ca elementele nenule se obtin in conditia $\Delta l = \pm 1$ ca fiind:

$$\langle nlm_lm_s|P_z|n',l-1,m_l,m_s\rangle = -e\int_0^\infty R_{nl}R_{n'l-1}r^3dr\int_0^\pi \cos\theta\ \Theta_{lm}\Theta_{l-1\,m}\sin\theta d\theta \qquad (1.81)$$

Integrand dupa θ, obtinem:

$$\langle nlm_lm_s|P_z|n',l-1,m_l,m_s\rangle = -\frac{e}{\sqrt{4l^2-1}}\int_0^\infty R_{nl}R_{n'l-1}r^3dr\sqrt{l^2-m_l^2} \qquad (1.82)$$

Elementul de matrice $\langle nlm_lm_s|P_z|n',l-1,m_l,m_s\rangle$ se mai poate scrie, separand partea independenta de m_l, (vezi Anexa 2 - relatia 14) ca:

$$\langle nlm_lm_s|P_z|n',l-1,m_l,m_s\rangle = \sqrt{l^2-m_l^2}\,\langle nl\|\mathbf{P}\|n'l-1\rangle \qquad (1.83)$$

In cazul nostru (conform relatiei 8 din Anexa 2) folosim notatia $\langle nl\|\mathbf{P}\|n'l-1\rangle$ pentru:

$$\langle nl\|\mathbf{P}\|n'l-1\rangle = \frac{\langle nlm_l|\mathcal{P}|n',l-1,m_l+1\rangle}{\sqrt{(l-m_l-1)(l-m_l)}} = \frac{\langle nlm_l-1|\mathcal{P}|n',l-1,m_l\rangle}{\sqrt{(l-m_l)(l-m_l+1)}}$$

unde $\mathcal{P} = P_x - iP_y$.

Din relatiile (1.82) si (1.83) obtinem:

$$\langle nl\|\mathbf{P}\|n'l-1\rangle = -\frac{e}{\sqrt{4l^2-1}}\int_0^\infty R_{nl}R_{n'l-1}\,r^3dr = s(nl,n'l-1) \qquad (1.84)$$

Evaluarea integralei din (1.82) este dificila pentru $n \neq n'$, caz care ne intereseaza. Gordon[13] da pentru acest caz o solutie de forma:

$$\frac{a\cdot(-1)^{n'-l}}{4(2l-1)!}\sqrt{\frac{(n+1)!(n'+l-1)!}{(n-l-1)!(n'-l)!}\frac{(4nn')^{l+1}(n-n')^{n+n'-2l-2}}{(n+n')^{n+n'}}}F\left[-n_r,n_r',2l,\frac{-4nn'}{(n-n')^2}\right]- \qquad (1.85)$$

$$-\left(\frac{n-n'}{n+n'}\right)^2F\left[-n_r-2,-n_r',2l,\frac{-4nn'}{(n-n')^2}\right]$$

unde F sunt functiile hipergeometrice, n_r si n_r' numerele cuantice n-l-1 si n'-l respectiv, $a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$.

---

[13] Gordon, Ann. Phys. 2 (1929)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Formula (1.85) poate fi simplificata pentru cazuri particulare si valori numerice tabelate [13]. Prezentam in tabela 1.3 citeva valori (in unitati atomice) de interes.

Tabela 1.3

nl	n'l-1	
np	1s	$2^{8}n^{7}(n-1)^{2n-5}(n+1)^{-2n-5}$
	2s	$2^{17}n^{7}(n^{2}-1)(n-2)^{2n-6}(n+2)^{-2n-6}$
	3s	$2^{8}3^{7}n^{7}(n^{2}-1)(n-3)^{2n-8}(7n^{2}-27)^{2}(n+3)^{-2n-8}$
nd	2p	$2^{19}3^{-1}n^{9}(n^{2}-1)(n-2)^{2n-7}(n+2)^{-2n-7}$
	3p	$2^{11}3^{9}n^{9}(n^{2}-1)(n^{2}-4)(n-3)^{n-8}(n+3)^{-2n-8}$

Inlocuind in relatia (1.84) valorile numerice particulare ale integralelor radiale corespunzatoare din tabela 1.3, obtinem:

$$\left|\left\langle 3d\right\| \mathbf{P} \left\| 2d\right\rangle^{2} = \frac{e^{2}a^{2}}{15}\frac{2^{22}3^{8}}{5^{13}}\right|$$

$$\left|\left\langle 3p\right\| \mathbf{P} \left\| 2s\right\rangle^{2} = \frac{e^{2}a^{2}}{3}\frac{2^{20}3^{7}}{5^{12}}\right| \qquad (1.86)$$

$$\left|\left\langle 3s\right\| \mathbf{P} \left\| 2p\right\rangle^{2} = \frac{e^{2}a^{2}}{3}\frac{2^{15}3^{8}}{5^{12}}\right|$$

Amintim acum ca scopul nostru este acela de a calcula $S(nlj, n'l-1j')$.

Conform relatiei 19 din Anexa 2:

$$S(nlj, n'l-1j') = (2j+1)\left|\left\langle nlj\right\| \mathbf{P} \left\| n'l-1j'\right\rangle\right|^{2} E(j,j') \qquad (1.87)$$

unde expresia $E(j,j')$ este

$E(j,j') = (j+1)(2j+3)$ pentru $j' = j+1$

$j(j+1)$ pentru $j' = j$

$j(2j-1)$ pentru $j' = j-1$

Pentru a calcula (1.87) pentru componentele H_{α} va trebui sa trecem de la componentele $\left\langle nl\right\| \mathbf{P} \left\| n'l-i\right\rangle$ cunoscute (relatia 1.86) la componentele $\left\langle nlj\right\| \mathbf{P} \left\| n'l-1j'\right\rangle$.

Pentru aceasta folosim relatiile (12) abc si ghi din Anexa 4 cu identificarile $j_1 \Rightarrow s=1/2$ iar $j_2 \Rightarrow l$, cu prescurtarile corespunzatoare date de relatiile (7) din Anexa 3.

Obtinem astfel relatiile urmatoare:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\langle 3^2D_{3/2};P|2^2P_{1/2}\rangle = \sqrt{3/5}\langle 3d;P|2p\rangle$$

$$\langle 3^2D_{3/2};P|2^2P_{3/2}\rangle = \sqrt{4/15}\langle 3d;P|2p\rangle$$

$$\langle 3^2D_{5/2};P|2^2P_{3/2}\rangle = \sqrt{2/3}\langle 3d;P|2p\rangle$$

$$\langle 3^2P_{1/2};P|^2S_{1/2}\rangle = 1/\sqrt{3}\langle 3p;P|2s\rangle \qquad (1.88)$$

$$\langle 3^2P_{3/2};P|^2S_{1/2}\rangle = 2/\sqrt{3}\langle 3p;P|2s\rangle$$

$$\langle 3^2S_{1/2};P|2^2P_{3/2}\rangle = 2/\sqrt{3}\langle 3s;P|2p\rangle$$

$$\langle 3^2S_{1/2};P|2^2P_{1/2}\rangle = 1/\sqrt{3}\langle 3s;P|2p\rangle$$

Tinind seama de relatia (1.87) si introducind in (1.88) valorile date de relatiile (1.86) obtinem:

$$\text{a)}\quad S\left(3^2D_{5/2}\rightarrow 2^2P_{3/2}\right) = 9\,2^{24}\,3^7\,5^{14}\,e^2a^2\,(6912)$$

$$\text{b)}\quad S\left(3^2D_{3/2}\rightarrow 2^2P_{3/2}\right) = 1\,2^{24}\,3^7\,5^{14}\,e^2a^2\,(768)$$

$$\text{c)}\quad S\left(3^2D_{3/2}\rightarrow 2^2P_{1/2}\right) = 5\,2^{24}\,3^7\,5^{14}\,e^2a^2\,(3840)$$

$$\text{d)}\quad S\left(3^2P_{3/2}\rightarrow 2^2S_{1/2}\right) = 2\,2^{24}\,3^6\,5^{13}\,e^2a^2\,(1600) \qquad (1.89)$$

$$\text{e)}\quad S\left(3^2P_{1/2}\rightarrow 2^2S_{1/2}\right) = 1\,2^{24}\,3^6\,5^{12}\,e^2a^2\,(800)$$

$$\text{f)}\quad S\left(3^2S_{1/2}\rightarrow 2^2P_{1/2}\right) = 1\,2^{16}\,3^7\,5^{12}\,e^2a^2\,(75)$$

$$\text{g)}\quad S\left(3^2S_{1/2}\rightarrow 2^2P_{3/2}\right) = 2\,2^{16}\,3^7\,5^{12}\,e^2a^2\,(150)$$

Numerele din parantezele din dreapta relatiilor (1.89) dau tariile relative ale componentelor, factorul comun fiind $2^{16}3^65^{14}e^2a^2$.

Se observa ca tariile relative ale componentelor sunt in raportele 9:1:5 pentru grupul 3d → 2p si respectiv 2:1 pentru 3p → 2s si 3s → 2p.

Acesta este un caz special al rezultatului general, descoperit empiric de Ornstein, Burger si Dorgelo[14], numit si regula sumei care afirma ca: suma tariilor componentelor multipletului care provine din nivelul initial nlj este proportional cu ponderea statistica 2j + 1 a nivelului initial iar suma tariilor componentelor multipletului care au ca nivel terminal n'l'j' este proportionala cu ponderea statistica a nivelului final (2j' + 1).

In figura 1.7 este prezentata structura fina a liniei H_α (sus) si intensitatile relative ale

[14] Burger, Dorgelo, Zeits für Phys. 23 (1924)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

componentelor (jos)

1.6.4 Deplasarea Lamb-Rutherford

Avind in vedere potrivirea perfecta intre teorie si experienta, structura liniilor hidrogenului a fost studiata de-a lungul timpului cu tehnici din ce in ce mai perfectionate in ceea ce priveste in special rezolutia spatiala.

Datele experimentale au avut o importanta enorma pentru teoria spectrelor atomului de hidrogen dat fiind faptul ca acesta este unicul sistem pentru care ecuatiile Schrödinger si Dirac pot fi rezolvate exact.

Potrivirea intre teorie si experienta s-a dovedit a fi atit de buna, incit orice eventuala nepotrivire sesizata nu putea fi pusa pe seama decit a unor aproximatii necorespunzatoare sau a unor calcule inexacte.

De aceea, cind in 1934 au aparut indicii ca, in pofida teoriei, nivelul $2s_{1/2}$ sta cu 0,03 cm^{-1} mai sus in scara energiilor decit nivelul $2p_{1/2}$, aceasta a intrat cu prioritate in atentia teoreticienilor. Multa vreme o astfel de deplasare a ramas neclara, mai ales ca largirea doppler a liniilor nu permitea rezolvarea clara a tuturor componentelor liniei H_α.

Aceasta situatie s-a mentinut pina in 1947, cind Lamb si Rutherford, folosind metoda radiospectroscopica au aratat clar ca nivelul $2s_{1/2}$ e deplasat fata de $2p_{1/2}$ cu ~ 1000 MHz (0,03 cm^{-1})

Mai, tirziu cu metode perfectionate s-a obtinut o valoare mai exacta a acestei deplasari si anume 1061 ± 5 MHz sau 0,034 cm^{-1}.

Curind, deplasarea nivelului $2s_{1/2}$ - numita deplasarea Lamb-Rutherford - a primit o explicatie teoretica. In lucrarile lui Bethe si a altor autori, aceasta deplasare se determina prin interactia electronului cu cimpul radiatiei iar marimea calculata a deplasarii coincide cu cea observata experimental. In tabela 1.4 sunt prezentate citeva valori calculate ale deplasarilor Lamb-Rutherford.

Tabela 1.4

Nivelul	Deplasarea (MHz)	Diferenta (MHz)
$2s_{1/2}$	+1040	1057
$2p_{1/2}$	-17	
$2p_{3/2}$	8	

Teoria da o deplasare semnificativ mai mare pentru ionii hidrogenoizi, proportionala cu Z^4, intr-o perfecta concordanta cu experienta.

Descoperirea deplasarii Lamb-Rutherford si explicatia sa teoretica a avut o mare importanta pentru dezvoltare electrodinamicii cuantice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

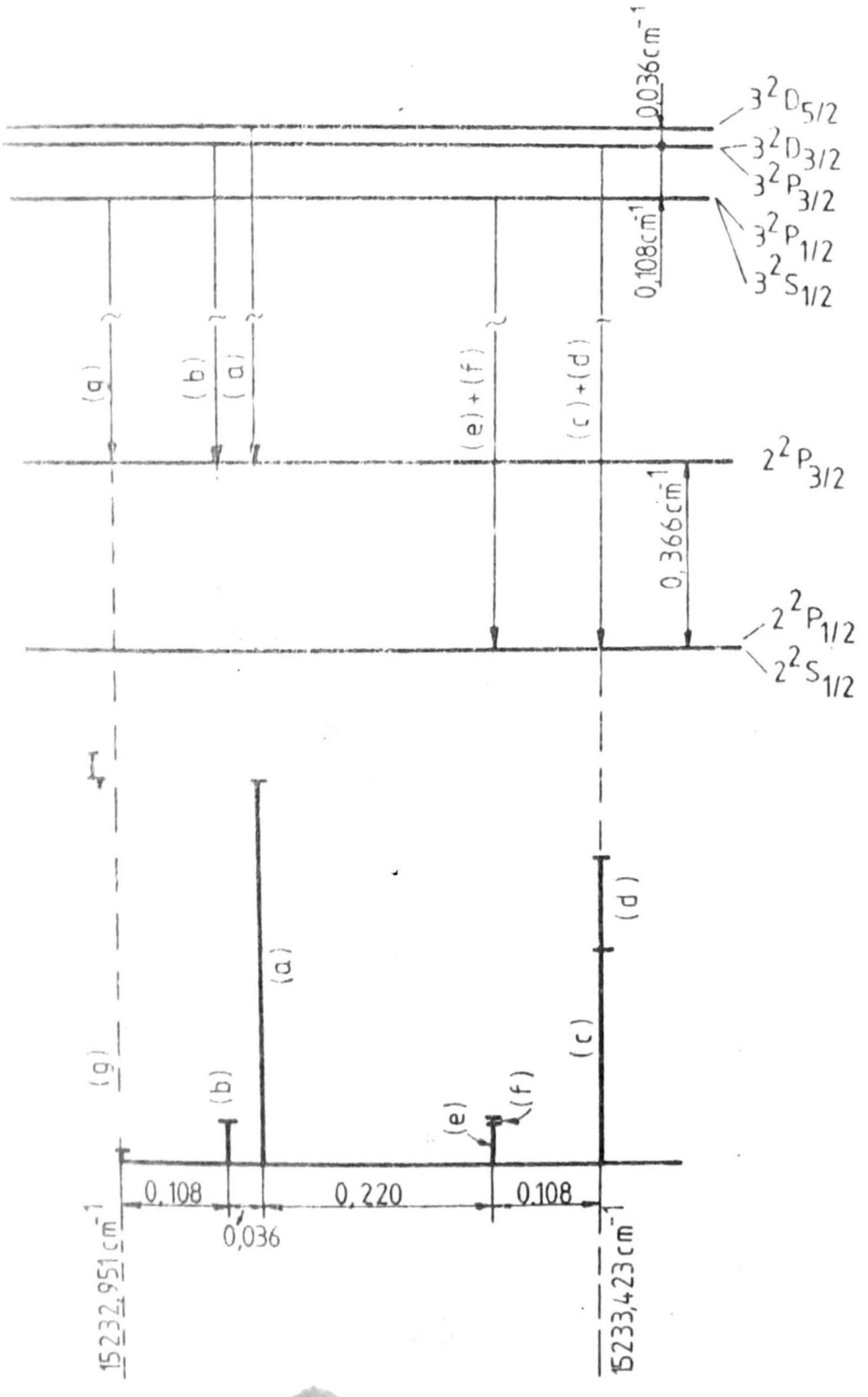

Figura 1.7

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CAPITOLUL 2 Spectrele atomilor (ionilor) cu un singur electron exterior (optic) - atomii metalelor alcaline si ionii izoelectronici

2.1 Nivelele energetice ale atomilor metalelor alcaline

2.1.1. Configuratia electronica a atomilor metalelor alcaline

Configuratia electronica (sau structura electronica) a unui atom (ion) este descrisa prin precizarea numerelor cuantice n si l pentru toti electronii atomului (sau ionului)

Electronii caracterizati de o anumita valoare a numarului cuantic principal n formeaza un strat care, in cazul in care este complet, contine $2n^2$ electroni

Straturile cu n=1, 2, 3, 4, 5, 6 sunt denumite frecvent, utilizind terminologia Roentgen, ca straturi K, L, M, N, O, P respectiv.

Electronii caracterizati de o valoare data a numarului cuantic l formeaza o patura care acomodeaza $N_l=2(2l+1)$ electroni. Electronii care se deosebesc prin numerele cuantice n si/sau l se numesc electroni neechivalenti

Electronii care au numerele cuantice n si numerele cuantice l identice se numesc electroni echivalenti.

Configuratiile electronice pot contine:

-numai electroni echivalenti: $(nl)^N$ - N fiind numarul electronilor.

-numai electroni neechivalenti: (n_1l_1), (n_2l_2), ..., (n_Nl_N), (sau variante)

-atit electroni echivalenti cit si neechivalenti: $(n_1l_1)^{N1}$, $(n_2l_2)^{N2}$, ..., unde N_1, N_2, sunt numerele electronilor cu numerele cuantice (n_1l_1), (n_2l_2), ..., respectiv.

Numarul de electroni pe care-i pot acomoda aceste configuratii se stabileste usor, conform principiului de excluziune al lui Pauli, care spune ca daca electronul este caracterizat de 4 numere cuantice (de exemplu n, l, m_l, m_s), starile atomului in care doi electroni au toate numerele cuantice identice, nu pot exista.

In cazul electronilor neechivalenti numarul starilor unielectronice posibile (gradul de degenerare al configuratiei) va fi:

$$g = \prod_i 2(2l_i + 1) \qquad (2.1)$$

unde i desemneaza paturile configuratiei.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

In cazul electronilor echivalenti

$$g = C_{N_l}^{N} \qquad (2.2)$$

unde $N_l = 2(2l+1)$ iar N numarul de electroni

In cazul configuratiilor cu electroni echivalenti si neechivalenti:

$$g = \prod_i C_{N_{li}}^{N_i} \qquad (2.3)$$

unde i desemneaza paturile configuratiei

Doua configuratii se numesc complementare daca contin N si N_l-N electroni respectiv

Completarea straturilor si a paturilor electronice din atom este determinata de energia electronilor in aceste straturi si paturi. Electronii tind sa completeze starile cu energie minima.

Energia electronului este cu atit mai mica, cu cit n este mai mic. Completarea straturilor cu valori consecutive ale lui n determina structura generala a sistemului periodic [16].

Alaturi de dependenta energiei atomului de n, pentru atomi cu mai multi electroni, energia depinde si de numarul cuantic l, pentru un n dat. Din cauza acestei dependente se constata ca, pentru n≥4, electronii avind valori n mai mari si valori l mai mici, au energie mai mica decit electronii cu n mai mic si l mai mare.

Ca regula, energiile electronilor sunt cu atit mai mari cu cit suma n+l este mai mare.

Unei configuratii date ii corespunde un numar de termeni spectrali. Un termen spectral este caracterizat de un numar cuantic orbital total L si un numar cuantic de spin total S, 2S+1 fiind multiplicitatea termenului.

Notatiile spectroscopice pentru L sunt:

L=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10
S, P, D, F, G, H, I, K, L, M, N

Un termen spectral se noteaza: $^{2S+1}L_J$

Indicele din dreapta este valoarea numarului cuantic total J ($|L-S| \leq J \leq L+S$)

In tabela 2.1 sunt prezentate configuratiile electronice ale atomilor metalelor alcaline.

Din tabela 2.1 se observa ca structura electronica (configuratia) atomilor metalelor alcaline are ca trasatura caracteristica faptul ca, in afara paturilor complet ocupate, se afla un singur electron ns, de valenta (optic). Spectrele atomilor metalelor alcaline sunt determinate astfel de tranzitiile acestui unic electron, mai slab legat (periferic).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabela 2.1

Elementul	Z	Configuratia electronica
Li	3	$1s^2 2s$
Ne	11	$1s^2 2s^2 2p^6 3s$
K	19	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s$
Rb	37	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s$
Cs	55	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s$
Fr	87	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s$

Unei paturi complet ocupate ii corespunde un termen spectral cu L=0, S=0, adica in notatia prezentata: $^1S_0$.

Paturile complet ocupate necontribuind cu nimic la cuplajul vectorial al momentelor cinetic si de spin ale electronilor, rezulta ca termenii spectrali sunt dati numai de configuratiile paturilor incomplet ocupate.

In cazul nostru, termenul spectral fundamental, al tuturor atomilor metalelor alcaline va fi: $^2S_{1/2}$.

2.1.2. Aproximatia cimpului central

Teoria spectrelor atomilor cu mai multi electroni are la baza ideea ca atomii pot fi tratati intr-o buna aproximatie, considerind electronii miscindu-se intr-un cimp central si neinteractionind unul cu altul. Acesta este punctul de plecare (aproximatia de ordin zero) pentru tratarea diferitelor interactii prin teoria perturbatiilor.

Hamiltonianul pentru un atom format dintr-un nucleu cental fix si masiv si incarcat cu sarcina Ze si un numar N de electroni este:

$$H = \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{1}{2m}p_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i}\right) + \sum_{i<j=1}^{N}\frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{N}\xi(r_i)\mathbf{l}_i\mathbf{s}_i \qquad (2.4)$$

In relatia (2.4) indicii i=1, 2, ..., N servesc la distingerea electronilor individuali, r_i este distanta dintre electronul i si nucleu iar r_{ij} distanta dintre i si j.

A treia suma din (2.4) contine termenii de interactie spin-orbita unielectronici, introdusi de paragraful 1.6.1.

In hamiltonianul (2.4), termenul al doilea reprezentind interactia Coulomb dintre electroni (repulsie mutuala) impiedica separarea variabilelor. Termenii acestei sume nu pot fi neglijati si tratati prin teoria perturbatiilor, deoarece, desi Z poate fi mare si unii din ei mici in

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

comparatie cu termenul Ze^2/r ce descrie interactia Coulomb cu nucleul, exista multi dintre ei de marime comparabila cu interactia dintre electron si nucleu ($\sim 10^5 cm^{-1}$).

Procedeul general utilizat pentru obtinerea valorilor proprii ale hamiltonianului H (nivelele de energie) este legat de ideea "ecranarii", in acord cu care cea mai mare parte din termenii repulsiei mutuale sunt considerati in solutia aproximativa pe care se aplica calculul perturbatiilor.

Termenii repulsiei mutuale, fiind toti pozitivi, tind sa anuleze termenii negativi reprezentind atractia nucleului. Daca distanta dintre un electron, i, de exemplu este mai mare in comparatie cu toti ceilalti r_j (figura 2.1), atunci $r_{ij} \sim r_i$ iar $(e^2/r_{ij}) \sim (e^2/r_i)$.

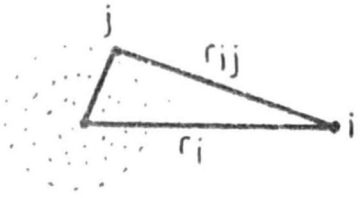

Figura 2.1

Deoarece exista (N-1) valori ale lui j asociate cu o valoare particulara a lui i, se vede ca la distante mari, electronul se misca intr-un cimp aproximat de :

$$\mathcal{U}(r_i) = -\frac{Z - N + 1}{r_i} e^2 \qquad (2.5)$$

Spunem ca ceilalti electroni (N-1) au ecranat cimpul de forte al nucleului. Daca ecranarea este "perfecta" adica $r_i \to \infty$: $\mathcal{U}(r_i) = -(e^2/r_i)$, adica la distante mari de nucleu electronul poate fi privit ca miscindu-se intr-un cimp coulombian. Daca r_i se micsoreaza la o valoare comparabila cu ceilalti r, compensatia devine mai putin exacta (ecranare "imperfecta"). In acest caz se poate scrie un potential central de forma:

$$\mathcal{U}(r) = -\frac{Z^*}{r_i} e^2 \qquad (2.6)$$

in care Z^* se numeste sarcina efectiva.

La distante r_i mici, $r_i \to 0$, daca ceilalti electroni pot fi priviti ca fiind distibuiti in interiorul unei paturi sferice de raza a si sarcina (N-1)e, potentialul este constant:

$$\mathcal{U}(r_i) = -\frac{Ze^2}{r_i} + \frac{(N-1)e}{a} \qquad (2.7)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Termenul $\frac{(N-1)e}{a}$, unde a este media armonica a razelor paturilor in care electronii sunt distribuiti, reprezinta potentialul in origine (se presupune electronul linga nucleu) datorita paturilor complet ocupate - ("miezul" electronic).

In concluzie, din relatiile (2.5), (2.6) si (2.7) se observa ca, indiferent de pozitia electronului, potentialul este de simetrie centrala si indeplineste relatia generala:

$$\mathcal{U}(r) < \mathcal{U}(r) = -\frac{e^2}{r} \tag{2.8}$$

Prin urmare, in general, energia nivelelor atomilor metalelor alcaline, care depinde si de numarul cuantic l, va fi:

$$E_{nl} < -\frac{R_y}{n^2} \tag{2.9}$$

adica nivelul energetic corespunzator aceluiasi numar cuantic n va fi situat la o energie mai joasa decit cel corespunzator pentru atomul de hidrogen.

2.1.3. Energiile nivelelor si spectrele atomilor metalelor alcaline

Ecuatia Schrödinger pentru electronul in cimp central $\mathcal{U}(r)$ va fi:

$$\Delta\Psi + \frac{2m}{\hbar^2}\left[E - \mathcal{U}(r)\right]\Psi = 0 \tag{2.10}$$

Functiile de unda vor fi de forma:

$$\Psi = R'(r)Y_{lm}(\theta,\varphi) \tag{2.11}$$

unde functiile $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ sunt functiile sferice (1.13).

R'(r) satisface ecuatia:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR'}{dr}\right) - \frac{l(l+1)}{r^2}R' + \frac{2m}{\hbar^2}\left[E - \mathcal{U}(r)\right]R' = 0 \tag{2.12}$$

Energia potentiala efectiva din expresia (2.12) este:

$$\mathcal{U}_l(r) = \mathcal{U}(r) + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2} \tag{2.13}$$

Aceasta energie potentiala depinde de l dar este independenta de m astfel ca nivelele energetice vor ramine degenerate dupa m.

Energia E va depinde de l si anume cu cit l este mai mic cu atit E este mai mic. Aceasta este legata de faptul ca, dupa cum se vede in relatia (2.13) energia potentiala efectiva creste cu

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cresterea lui l, expresia $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m r^2}$ fiind pozitiva. Nivelul fundamental, adica nivelul cu cea mai mica energie, intotdeauna este nivelul cu l=0.

Variatia logica a energiei in functie de n pentru un l dat permite sa fie date formule generale aproximative pentru nivelele de energie gasite pe cale empirica de Rydberg si anume

$$E_{nl} = -\frac{R_y}{n^{*2}} \qquad (2.14)$$

unde n^* se numeste numar cuantic principal efectiv si este un numar neintreg si supraunitar (tabela 2.3), ales astfel ca energiile sa coincida cu datele experimentale.

Tabela 2.3

n	l	n*
2	0	1,590
3	0	1,627
4	0	2,642
5	0	3,647
3	1	2,117

Na

Diferenta $n-n^*=\Delta_l$ se numeste defect cuantic sau corectia Rydberg. Exprimind energia electronului prin sarcina efectiva $Z^*=Z-\sigma_{nl}$, unde σ_{nl} este constanta de ecranare, aleasa in asa fel incit energiile calculate sa coincida cu cele determinate experimental, avem relatia:

$$E_{nl} = -\frac{(Z-\sigma_{nl})^2}{n^2} R_y \qquad (2.15)$$

In tabela 2.4 sunt date valorile Z^*, n^*, σ_{nl}, Δ pentru starea fundamentala a atomilor metalelor alcaline.

Tabela 2.4

Elementul	Z	Z^*	σ_{nl}	n	n^*	Δ
Li	3	1,26	1,74	2	1,59	o,41
Na	11	1 84	9,16	3	163	1,37
K	19	2,25	16,75	4	1,77	2,23
Rb	37	2,77	34,23	5	1,80	3,20
Cs	55	3,12	51,88	6	1,87	4,13

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

In figura 2.2 sunt prezentate nivelele energetice ale termenilor spectrali ai atomilor metalelor alcaline, in comparatie cu nivelele energetice ale hidrogenului, reprezentate prin linii punctate.

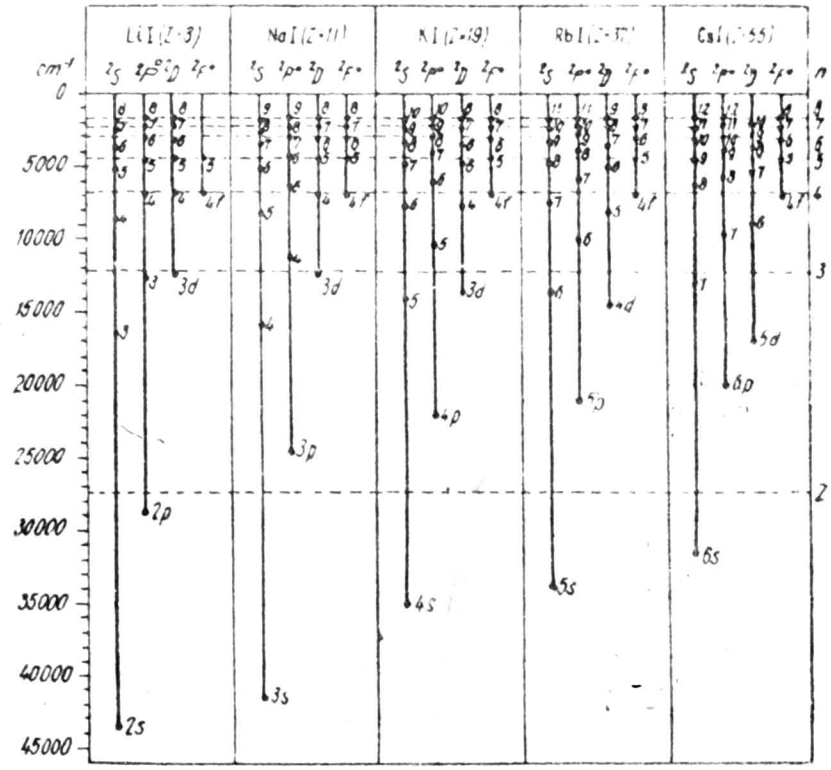

Figura 2.2

Schema termenilor pentru numere cuantice n si l mici se deosebeste fndamental de cea a hidrogenului, in special datorita faptului ca nu exista degenerare dupa l. Cu cresterea numerelor cuantice n si l energia termenilor se apropie de cea a hidrogenului.

Pentru un n dat, nivelele se apropie de cele ale hidrogenului cu cit l este mai mare. Aceasta datorita faptului ca, cu cit l este mai mare, cu atit electronul este mai departe de nucleu, unde cimpul este coulombian. La Na, departarea de cimpul coulombian e mai puternica decit la Li, nivelul 4s stind sub 3d.

Aceasta departare creste cu Z. In toate cazurile, starile f sunt in intregime de tip hidrogenoid.

Distanta intre nivelele E_{nl} si $E_{nl'}$ se micsoreaza cu cresterea lui n si l.

Energiile de ionizare ale atomilor metalelor alcaline E_i ca si energiile de rezonanta E_r sunt sensibil mai mici decit ale hidrogenului, tabela 2.2.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabela 2.2

Elementul	Li	Na	K	Rb	Cs
E_i(eV)	5,33	5,14	4,34	4,18	3,89
E_r(eV)	1,84	2,10	1,61	1,58	1,45

Se observa din tabela 2.2 ca liniile de rezonanta ale tuturor atomilor metalelor alcaline sunt in domeniul vizibil. Aceste linii se caracterizeaza printr-o intensitate foarte mare in spectru, fiind foarte sensibile la concentratie. Ele sunt asa numitele linii "ultime", care permit depistarea "urmelor" metalelor alcaline in analizele spectrale calitative.

De altfel, dupa cum se constata din figura 2.2, in intregime spectrele atomilor metalelor alcaline sunt in domeniul vizibil si infrarosu. De aceea atomii metalelor alcaline se excita usor in izvoarele spectrale cu temperaturi joase (flacara) iar in izvoarele cu temperaturi mari (arc, scintei) concentratia atomilor neutri este foarte mica, intrucit la aproximativ 5000-6000 K are loc ionizarea completa a atomilor.

Ionii metalelor alcaline (Li^+, Na^+, etc.) au configuratia gazelor inerte corespunzatoare si astfel sunt toate foarte greu de excitat. Liniile lor de rezonanta sunt in domeniul ultraviolet indepartat. Spectrele atomilor metalelor alcaline sunt determinate de tranzitiile posibile dintre nivelele energetice cu valori diferite ale numarului cuantic l care satisfac regula de selectie $\Delta l = \pm 1$.

La prima vedere, cu greu se descopera in spectrele alcalinelor regularitati serialele. Analize detaliate insa au permis totusi punerea in evidenta a unor serii spectrale se tipul celor hidrogenoide. Dificultatea separarii in serii a liniilor spectrale ale alcalinelor este legata de faptul ca seriile spectrale se suprapun chiar si in domeniul vizibil.

Mai importante apar urmatoarele serii:

-Seria principala datorata tranzitiilor intre nivelul s fundamental si nivelele superioare p.

-Seria fina datorata tranzitiilor intre nivelul cel mai profund p si nivelele superioare s.

-Seria difuza datorata tranzitiilor intre nivelul cel mai profund p si nivelele superioare d.

-Seria fundamentala (Bergman) datorata tranzitiilor intre nivelul cel mai profund d si nivelele superioare f.

In afara de acestea, se mai observa si tranzitii intre nivele mai inalte, seriile respective fiind in infrarosu.

Pentru Li, de exemplu, caracterizam seriile spectrale prin tranzitiile:

2s S – np P n≥2 -serie principala

2p P – ns S n>2 -serie fina

2p P – nd D n>2 -serie difuza

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3d D -- nf F n>2 -serie fundamentala

3s S -- np P(n>3), 3p P -- ns S(n>3), 3p P -- nd D(n>3), etc

Pentru Na

3s S -- np P n≥3 -serie principala

3p P -- ns S n>3 -serie fina

3p P -- nd D n≥3 -seria difuza

3d D -- nf F n>3 -serie fundamentala etc.

Tranzitiile $S \leftrightarrow P$, $P \leftrightarrow D$, $D \leftrightarrow F$, stisfac regulile de selectie $\Delta L=0, \pm 1$, $\Delta l = \pm 1$.

O remarca interesanta ar fi ca notatiile spectroscopice pentru starile l=0(s), 1(p), 2(d), 3(f) sunt initialele numelor in limba engleza a principalelor serii ale atomilor alcalini:

s-sharp; p-principal; d-diffuse; f-fundamental

Analizind figura observam ca limita seriei principale pentru toti atomii metalelor alcaline se situeaza in regiunea ultraviolet deplasindu-se spre lungimi de unda mari de la Li la Cs.

Limitele seriei fine si difuze se situeaza in ultraviolet numai pentru Li, pentru ceilalti atomi sunt in vizibil. Limita seriei fundamentale este in infrarosu apropiat, pentru Li si Na, pozitia ei datorita caracterului hidrogenoid al nivelului 3d (vezi figura 2.2) difera putin de pozitia limitei seriei Paschen pentru atomul de hidrogen situata la 12.187 cm^{-1} (8204 Å). Pentru ceilalti atomi alcalini limita seriei fundamentale este in infrarosu.

Liniile seriei principale pot fi observate atit in emisie cit si in absorbtie. Ultima situatie este posibila, deoarece nivelul initial in absorbtie este nivelul fundamental S, pe care, la temperaturi joase se gasesc practic toti atomii iar la temperaturi inalte se gaseste o fractiune insemnata din numarul total de atomi.

Liniile celorlalte serii se observa numai in emisie, pentru aparitia lor in absorbtie fiind necesare temperaturi inalte la care o buna parte din atomi sa se gaseasca in stari excitate P si D.

Prima linie a seriei principale (cea de la energii mici) (tranzitiile: 2s - 2p (Li), 3s - 3p (Na); 4s - 4p (K) etc.) este linia de rezonanta.

2.2 Structura fina a spectrelor atomilor metalelor alcaline

Multiplicitatea termenilor spectrali ai atomilor metalelor alcaline fiind 2 (S=s=(1/2), 2S+1=2) iar numarul cuantic J=j= l ± 1/2, toti termenii, cu exceptia celui fundamental ^2S, sunt dubleti. Termenul ^2S (l=L=0) este singlet. In acest fel vom avea urmatorii termeni spectrali:

$^2S_{1/2}$, $^2P_{1/2,3/2}$, $^2D_{3/2,5/2}$, $^2F_{5/2,7/2}$, ...

De regula, in spectrele elementelor alcaline, asezarea componentelor dubletilor este

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

normala. Apar insa exceptii pentru Rb si Cs. La termenii ^2D si ^2F ai acestor atomi se produce o inversie, adica nivelul cu j mai mare are energie mai mica dar in acest caz despicarea δE este extrem de mica. Prezentam aceste despicari pentru $^3F_{3/2}$-$^3F_{3/2}$ la Cs pentru diverse valori ale lui n.

n	4	5	6	7	8	9	10
δE (cm^{-1})	-0,2	-0,2	-0,1	-0,0	-0,1	-0,1	-0,0

In tabela 2.3 sunt prezentate marimile despicarilor primilor termeni excitati ^2P ai atomilor alcalini (in cm^{-1}), care au putut fi rezolvati; dupa cum se vede, despicarea scade repede cu cresterea lui n. La hidrogen, marimea despicarii $\delta E \sim \frac{1}{n^3 l(l+1)}$ (relatia 1.72). Pentru alcaline aceasta proportionalitate se mentine astfel incit despicarea scade cu cresterea lui n si l.

Tabela 2.3

n	Li	Na	K	Rb	Cs
2	0,34				
3		17,2			
4		5,49	57,9		
5		2,49	18,7	237,6	
6		1,50	8,1	77,5	554

De asemenea se observa ca marimea despicarii creste puternic cu cresterea numarului atomic Z. Aceasta are urmatoarea explicatie: la hidrogen, despicarea de dublet δE era proportionala cu $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle$ (relatia 1.65) deci semnificatia ei la valori mici ale lui r. La alcaline despicarea va fi proportionala cu $\left\langle \frac{1}{r}\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial r} \right\rangle$ (relatia 1.62). Dar, la distante mici, ecranarea nucleului de catre electronii "miez" nu este perfecta, sarcina efectiva Z^* fiind cu atit mai mare cu cit e mai mare numarul atomic Z. In cimp coulombian, despicarea era proportionala cu Z^4 (relatia 1.72), in cazul alcalinelor ea va fi proportionala cu Z^{*4} si va creste deci cu cresterea lui Z.

Structura fina a nivelelor energetice da usor caracterul despicarii diverselor linii spectrale. Regula de selectie dupa J(j) permite tranzitiile $\Delta J=0, \pm 1$.

Astfel obtinem urmatoarea structura a liniilor spectrale:

seria principala - tranzitii:	$^2S_{1/2} - {}^2P_{1/2,3/2}$ -	dubleti
seria fina - tranzitii:	$^2P_{1/2,3/2}$ - $^2S_{1/2}$ -	dubleti
seria difuza - tranzitii:	$^2P_{1/2}$ - $^2D_{3/2}$, $^2P_{3/2}$ - $^2D_{3/2,5/2}$ -	tripleti
seria fundamentala - tranzitii:	$^2D_{3/2}$ - $^2F_{5/2}$, $^2D_{5/2}$ - $^2F_{5/2,3/2}$ -	tripleti.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Structura de dublet a liniilor seriei principale urmareste structura de dublet a termenilor superiori $^2P_{1/2,3/2}$ intrucat termenii inferiori sunt singleti (figura 2.3a)

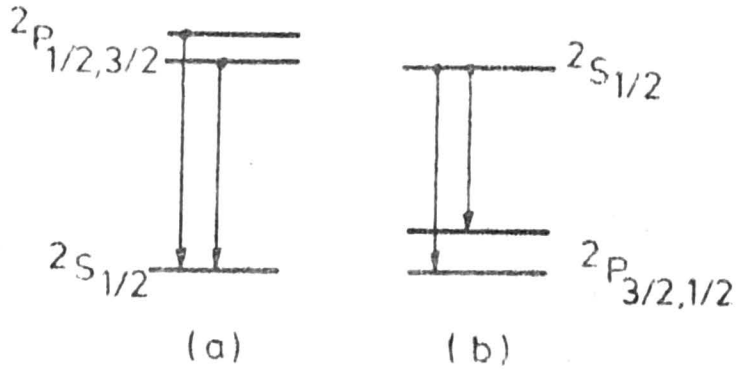

Figura 2.3

De aceea despicarea de dublet este semnificativa pentru primele linii ale seriei principale. Pentru celelalte, ea scade foarte repede. La Li, numai linia de rezonanta si citeva alte linii dupa ea se rezolva ca dubleti. La Na, toate liniile seriei principale prezinta structura de dubleti. La Cs despicarea este mai mare. In particular,linia de rezonanta a Na este binecunoscutul dublet D galben: λ=5895,92 Å si λ'=5889,95 Å.

In tabela 2.4 sunt prezentate despicarile de dublet pentru liniile de rezonanta ale atomilor metalelor alcaline.

Tabela 2.4

Elementul	Z	n	Componentele dubletului		Despicarea	Z^*	σ
			$ns^2S_{1/2}$-$np^2P_{1/2}$	$ns^2S_{1/2}$- $np^2P_{3/2}$	$n^2P_{3/2}$-$n^2P_{1/2}$		
Li	3	2	6707,95 Å 14.903,66 cm^{-1}	6707,80 Å 14.904,00 cm^{-1}	0,34 cm^{-1}	0,98	2,02
Na	11	3	5985,92 Å 16.956,18 cm^{-1}	5889,95Å 16.973,38 cm^{-1}	17,20 cm^{-1}	3,55	7,45
K	19	4	7698,98 Å 12.985,17 cm^{-1}	7664,91 Å 13.042,89 cm^{-1}	57,72 cm^{-1}	5,97	13,03
Rb	37	5	7947,60 Å 12.578,96 cm^{-1}	7800,23 Å 12.816,56 cm^{-1}	237,60 cm^{-1}	10,05	26,95
Cs	55	6	8943,50 Å 11.178,20 cm^{-1}	8521,10 Å 11.732,80 cm^{-1}	554,1 cm^{-1}	14,2	40,8

Se observa ca despicarea creste foarte rapid odata cu cresterea lui Z, in ciuda faptului ca

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

numarul cuantic n creste. Pentru Cs, distanta dintre componentele dubletului este de peste 500 cm^{-1}, ceea ce face ca numele de structura "fina" sa fie folosit numai intr-un sens conventional. Aceasta este situatia tipica pentru atomi grei, pentru care interactia spin-orbita este mare.

In tabela sunt prezentate, alaturi de datele pentru despicarea de dublet si valorile efective Z^* calculate din aceasta despicare cu ajutorul relatiei:

$$\delta E_{n\,l+1/2,n\,l-1/2} = \frac{\alpha^2 Z^{*4}}{n^3 l(l+1)} = 5{,}82\frac{Z^{*4}}{n^3 l(l+1)}$$

ca si valorile constantei de ecranare σ.

Structura de dublet a liniilor seriei fine urmareste structura termenului inferior $^2P_{1/2,3/2}$ (figura 2.3 b), de aceea toate liniile seriei fine in scala frecventelor sau a lungimilor de unda prezinta aceeasi despicare de dublet. In scara lungimilor de unda, despicarea creste cu λ, deoarece:

$$\Delta\lambda = \lambda^2 \Delta\tilde{\nu}$$

Structura de triplet a liniilor seriei difuze este prezentata in figura 2.4 (b)

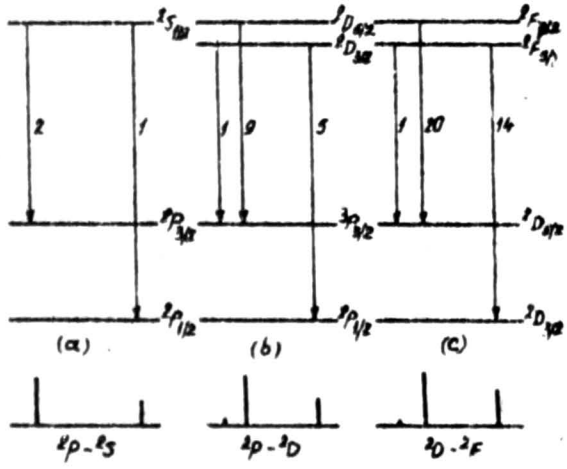

Figura 2.4

Despicarea intre cele doua componente ale tripletului $^2P_{1/2}$-$^2D_{3/2}$ si $^2P_{3/2}$-$^2D_{5/2}$ urmareste despicarea termenului superior ^2D, semnificativ mai mica, scazind rapid pentru termenii superiori ai seriei.

Pentru aparate cu putere de rezolutie mica, aceste componente nu se separa, de aceea liniile seriei difuze apar ca dubleti.

Analog se poate stabili si structura seriei fundamentale, (figura 2.4 c).

Spectrele ionilor care au acelasi numar de electroni ca si atomii metalelor alcaline

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(ionii izoelectronici) sunt asemanatoare cu spectrele acestora. Ionii izoelectronici sunt:

(Li) Be^{+} (Z=4), B^{2+} (Z=5), C^{3+} (Z=6), N^{4} (Z=7) etc.

(Na) Mg^{+} (Z=12), Al^{2+}, (Z=13), Si^{3+} (Z=14), P^{4+} (Z=15), etc.

(K) Ca^{+} (Z=20), Sc^{2+}, (Z=21), Ti^{3+} (Z=22), etc.

(Rb) Sr^{+} (Z=38), Y^{2+}, (Z=39), Zr^{3+} (Z=40), etc.

(Cs) Ba^{+} (Z=56), La^{2+}, (Z=57), Ca^{4+} (Z=58), etc.

Pe masura ce Z creste, abaterile termenilor de la cei hidrogenoizi se maresc, pentru atomii puternic ionizati, obtinindu-se despicari de dubleti foarte mari, de ordinul sutelor si chiar miilor de cm^{-1}.

Intensitatile relative ale componentelor structurii de dublet, determinate cu ajutorul ponderilor statistice ale nivelelor care se combina (vezi paragraful 1.6.3.) conduc in cazul seriei principale si fine la raportul 1/2.

Acest raport este perfect verificat pentru seria principala a Na (in particular pentru liniile D) si pentru primele linii ale acestei serii pentru K, Rb, Cs.

Pentru celelalte linii se constata abateri care sunt importante la Cs unde raportul intensitatilor liniilor e departe de 1/2.

Aceste abateri au fost explicate pentru prima oara de Fermi[15] prin interactia puternica spin-orbita ce duce la amestecul termenilor diferiti ^{2}P.

Trebuie mentionat insa ca, pentru compararea intensitatilor teoretice cu cele experimentale trebuie sa tinem seama de o serie de factori legati de conditiile de excitare si emisie cum ar fi, de exemplu, reabsorbtia radiatiei emise.

Pentru componentele seriei difuze si ale seriei fundamentale intensitatile relative sunt in rapoartele 5:1:9 si 14:1:20 in conformitate cu regula sumei enuntata in paragraful 1.6.3.

In acest fel obtinem tabloul despicarii prezentat in figura 2.4 (b, c). In figura este aratat de asemenea tabloul despicarii, pentru seria fina, ^{2}P-^{2}S (a).

---

[15] Fermi, Zeits für Phys. 59 (1929)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

PARTEA A II-A SPECTRELE ATOMILOR (IONILOR) CU MAI MULTI ELECTRONI

Capitolul 3 Nivelele energetice in aproximatia cimpului central. Cazul Russell Saunders

Vom studia in acest capitol configuratii atomice care au mai mult decit un electron in afara paturilor complet ocupate.

Interactia Coulomb dintre electroni este diferita pentru diferite stari (descrise de termenii spectrali) ale aceleiasi configuratii si astfel se inlatura partial degenerarea starilor. Aceasta este adevarat si pentru interactia spin-orbita.

Experienta arata ca in multi atomi, interactia spin-orbita e mica in comparatie cu interactia Coulomb. Din acest motiv, vom rezolva problema valorilor proprii ale hamiltonianului atomului cu mai multi electroni intr-o aproximatie in care interactia spin-orbita este neglijata, sau tratata ca mica in comparatie cu interactia Coulomb. Aceasta aproximatie este numita cazul Russell-Saunders[16].

3.1. Schema cuplajului vectorial LS. Determinarea termenilor spectrali compatibili cu configuratia data

Hamiltonianul pentru un atom cu mai multi electroni (2.4), fara termenii de interactie spin-orbita, comuta cu toate componentele momentului cinetic orbital rezultant, $\mathbf{L}=\mathbf{l}_1+\mathbf{l}_2+...+\mathbf{l}_N$ si ale momentului cinetic de spin $\mathbf{S}=\mathbf{s}_1+\mathbf{s}_2+...+\mathbf{s}_N$. De asemenea el comuta cu toate componentele momentului cinetic total $\mathbf{J}=\mathbf{S}+\mathbf{L}$. Vom introduce numerele cuantice S, L, J, M_S, M_L, M [17] conform relatiilor:

$$\begin{array}{lll} S^2\psi=S(S+1)\hbar^2\psi & S_z\psi=M_s\hbar\psi; & |M_s|\le S \\ L^2\psi=L(L+1)\hbar^2\psi & L_z\psi=M_l\hbar\psi; & |M_l|\le L \\ J^2\psi=J(J+1)\hbar^2\psi & J_z\psi=M\hbar\psi; & |M|\le J \end{array} \qquad (3.1)$$

Doar patru din aceste observabile sunt independente; de obicei se alege setul S, L, M_S, M_L, sau S, L, J, M, pentru a caracteriza starile.

---

[16] Russell and Saunders, Astrophys. J. 61 (1925)

[17] In acord cu recomandarile lui Rusell, Shentstone si Turner (1929) vom utiliza litere mari pentru numerele cuantice care se refera la momentele rezultante ale electronilor, literele mici corespunzatoare vor fi utilizate pentru numerele cuantice care se refera la un singur electron.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Orice set de stari in care L^2 si S^2 sunt diagonale va caracteriza o schema de cuplaj L,S. Un set de (2L+1)(2S+1) stari apartinind unei anumite configuratii si unor anumite numere cuantice S si L poarta numele de termen spectral.

Marimea 2S+1 se numeste multiplicitate, aceasta este numarul valorilor pe care le poate lua J, adica numarul nivelelor care se produc daca L>S. Chiar daca L<S, atribuim termenilor multiplicitatea corespunzatoare dar spunem ca multiplicitatea nu este in intregime dezvoltata.

Notatia standard, pentru un termen, este S, P, D, F, pentru L=0, 1, 2, 3 respectiv punind valoarea numerica a multiplicitatii ca indice superior la stinga simbolului pentru valoarea lui L.

Sa consideram acum problema determinarii termenilor spectrali care apar intr-o configuratie data.

Vom alcatui, pentru o configuratie data, o lista completa de seturi individulale de numere cuantice care caracterizeaza electronii configuratiei, conform principiului Pauli si le vom clasifica dupa valorile $\sum m_l = M_L$ si $\sum m_s = M_s$.

Vom exemplifica aceasta pentru configuratia npn'p(=pp'), configuratia in care doi electroni p neechivalenti sunt in afara paturilor complet ocupate. Vom aranja seturile numerelor cuantice m_{l1}, m_{s1}, m_{l2}, m_{s2}, ca in Tabele 3.1[18]. Numarul starilor va trebui sa fie g=12 (vezi 2.1).

Tabela 3.1.

	ml_1	ml_2	ms_1	ms_2	M_L	M_S	Termen
1	0	1	↑	↑	1	1	^3P
2	0	1	↑	↓	1	0	^3P ^1P
3	0	1	↓	↑	1	0	^3P ^1P
4	0	1	↓	↓	1	-1	^3P
5	0	0	↑	↑	0	1	^3P
6	0	0	↑	↓	0	0	^3P ^1P
7	0	0	↓	↑	0	0	^3P ^1P
8	0	0	↓	↓	0	-1	^3P
9	0	-1	↑	↑	-1	1	^3P
10	0	-1	↑	↓	-1	0	^3P ^1P
11	0	-1	↓	↑	-1	0	^3P ^1P
12	0	-1	↓	↓	-1	-1	^3P

O metoda operativa de a gasi starile care apartin aceluiasi termen spectral este urmatoarea[19]. Alegem starea cu M_{Lmax} M_{Smax}. Aceasta apartine termenului cu $L=M_{L\,max}$ si $S=M_{Smax}$.

Termenului $^{(2S+1)}L$, ii apartin (2S+1)(2L+1) stari pe care le gasim dind lui M_L si M_S

[18] In aceste tabele vom nota valorile m_s=1/2 cu un vector indreptat in sensul pozitiv al axei z, ↑ iar valoarea m_s= -1/2 cu ↓, un vector indreptat in sensul negativ al axei z.

[19] Margareta Giurgea, Note de curs (1970).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

valori, respectiv $|M_l| \leq L$, $|M_S| \leq S$

In mod concret, in configuratia pp' valorile $M_{l\,max}$ si $M_{S\,max}$ sint valorile inscrise pe linia 1 $M_l = 1$, $M_S = 1$. Aceasta stare va apartine termenului cu $L = 1$ si $S = 1$, adica ^3P.

Termenul ^3P il vor corespunde 9 stari care se obtin cuplind valorile $M_l = -1, 0, 1$ cu $M_S = -1, 0, 1$ (vezi tabela 3.1). In cazul in care pe doua linii avem acelasi set de valori (de exemplu $M_l = 1$, $M_S = 0$) scriem ^3P in dreptul blocului respectiv (marcat cu acolada in tabela).

Procedeul pe care l-am descris se repeta acum cu restul termenilor. Gasim $M'_{l\,max} = 1$ si $M'_{S\,max} = 0$. Analog inscriem in tabela cele 3 stari apartinind termenului ^1P.

In cazul configuratiei np', adica cu doi electroni echivalenti ($g = 15$, vezi 2.2) obtinem, prin acelasi procedeu starile apartinind termenilor spectrali inscrisi in ultima coloana a tabelei 3.2.

Tabele similare se pot realiza pentru a gasi termenii spectrali ai oricarei configuratii. Configuratiile complementare contin aceiasi termeni spectrali, de aceea ele se mai numesc configuratii echivalente.

Datorita simetriei care se obtine (vezi tabela 3.1 si 3.2), pentru gasirea termenilor este necesar sa se construiasca numai acea parte a tabelului care corespunde la $M_l \geq 0$ si $M_S \geq 0$.

Tabela 3.2

	m_ℓ 1	0	-1	M_L	M_S	Termen
1	↑↓			2	0	^1D
2	↑	↑		1	1	^3P
3	↑	↓		1	0	$^1D\,^3P$
4	↓	↑		1	0	$^1D\,^3P$
5	↓	↓		1	-1	^3P
6		↑↓		0	0	$^1D\,^3P\,^1S$
7	↑		↓	0	0	$^1D\,^3P\,^1S$
8	↓		↑	0	0	$^1D\,^3P\,^1S$
9	↑		↑	0	1	^3P
10	↓		↓	0	-1	^3P
11		↑	↑	-1	1	^3P
12		↑	↓	-1	0	$^1D\,^3P$
13		↓	↑	-1	0	$^1D\,^3P$
14		↓	↓	-1	-1	^3P
15			↑↓	-2	0	^1D

3.2 Energiile termenilor. Relatii generale.

Hamiltonianul pentru atomul format dintr-un nucleu central, masiv, cu sarcina Ze si N electroni, fara termenul de interactie spin-orbita este:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i}\right) + \sum_{i>j=1}^{N}\frac{e^2}{r_{ij}} \qquad (3.2)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Amintim ca termenii care reprezinta repulsia mutuala a electronilor $q(i,j) = e^2/r_{ij}$ nu pot fi neglijati sau tratati prin teoria perturbatiilor (vezi 2.1.2)

In cazul general, modelul cimpului central presupune inlocuirea actiunii instantanee a tuturor electronilor unui atom asupra unuia din ei, i, prin actiunea distributiei de sarcina mediata a celorlalti electroni j≠i asupra celui in cauza. Cu aceasta distributie, expresia energiei potentiale, de simetrie sferica, $\mathcal{U}(r_i)$ este[20] :

$$\mathcal{U}(r_i) = \sum_{j\neq i} e^2 \int \frac{|\Psi_j|^2}{r_{ij}} d\tau_j \qquad (3.3)$$

Hamiltonianul aproximativ E care va constitui punctul de plecare al calculelor noastre va avea forma:

$$E = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \mathcal{U}(r_i) \qquad (3.4)$$

in timp ce termenul de perturbatie va fi:

$$\mathcal{H} - E = \mathcal{V} = \sum_{i=1}^{N}\left[-\frac{Ze^2}{r_i} - \mathcal{U}(r_i)\right] + \sum_{i>j=1}^{N}\frac{e^2}{r_{ij}} \qquad (3.5)$$

Ecuatia Schrödinger pentru valorile permise ale energiei E', are forma:

$$\sum_{i=1}^{N}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + \mathcal{U}(r_i)\right]\Phi = E'\Phi \qquad (3.6)$$

Deoarece termenul din stinga este suma unor termeni care se refera la coordonatele unui singur electron, evident variabilele se pot separa si putem scrie:

$$\Phi = \prod_{i=1}^{N} u_i(a_i) = u_1(a_1)u_2(a_2)\ldots u_N(a_N)$$
$$E' = \sum_{i=1}^{N} E'(a_i) \qquad (3.7)$$

Fizic, aceasta inseamna ca, in absenta interactiei, fiecare electron se misca in cimpul central $\mathcal{U}(r)$ exact ca si cum s-ar fi miscat daca ceilelti electroni nu ar fi fost prezenti.

Ecuatia pentru fiecare functie de unda unielectronica u este:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \mathcal{U}(r)\right]u(a_i) = E'(a_i)u(a_i) \qquad (3.8)$$

---

[20] Pentru o mai mare cantitate de informatie asupra modului de constr uire a potentialului central U(r) vezi [16], capitolul XIV.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Notam prin a_i un set individual de patru numere cuantice care specifica starea unui singur electron in cimpul cental. Deci a_i poate fi un set de valori (n,l,m_l,m_s) sau (n,l_i,m_i)

Hamiltonianul E are un mare grad de degenerare: in primul rind nu depinde de orientarea spatiala sau de spin a sistemului, energie $E(a_i)$ fiind independenta de m_l si m_s si in al doilea rind exista o degenerare care provine din faptul ca cele N seturi individuale de numere cuantice ale setului complet de 4N numere cuantice necesare pentru a specifica starea Φ pot fi asociate in orice mod cu electronii 1, 2, 3, ..., N pentru a obtine stari cu aceeasi energie.

Aceasta degenerare apare datorita faptului ca hamiltonianul este o functie simetrica in coordonatele electronilor, adica din cauza echivalentei dinamice a electronilor. Ea se numeste degenerare de echivalenta.

Daca notam cu A setul complet ordonat: a_1, a_2, a_3, ..., a_N, de numere cuantice unielectronice, intelegem prin $\Phi(A)$ functia particulara:

$$\Phi(A) = u_1(a_1)u_2(a_2)\ldots u_N(a_N) \tag{3.9}$$

Daca P este un operator de permutare a numerelor cuantice relativ la ... indicii electronilor, ca de exemplu:

$$P\begin{pmatrix}12345\ldots\\31245\ldots\end{pmatrix} \tag{3.10}$$

atunci, cu P ca in (3.10) obtinem:

$$P\Phi(A) = u_1(a_3)u_2(a_1)u_3(a_2)u_4(a_4)u_5(a_5)\ldots \tag{3.10'}$$

Cu N electroni se pot efectua N! astfel de permutari. Orice stare asociata cu numerele cuantice a_1, a_2, ..., a_N, este descrisa de o functie de unda de forma:

$$\chi(A) = \sum_p C_p P\Phi(A) \tag{3.11}$$

unde C_p este un set arbitrar de coeficienti.

Relatia (3.11) arata ca se poate spune ca exista N electroni si N seturi de numere cuantice dar ca nu poate exista o corelare definita a identitatilor electronilor cu numere cuantice.

Valorile coeficientilor C_p se pot obtine astfel ca functia Φ sa fie sau complet simetrica sau complet antisimetrica in coordonatele electronilor, adica la interschimbarea a oricaror doi electroni, functia de unda sa ramina neschimbata in primul caz sau sa se multiplice cu (-1) in al doilea caz.

Este evident ca numai sistemul antisimetric de stari satisface principiul de excluziune al lui Pauli: doua seturi individuale de patru numere cuantice identice ale oricaror doi electroni nu pot exista.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Functia antisimetrica poate fi scrisa ca un determinant

$$\chi(A) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p (-1)^p P\Phi(A) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_1(a_1) & u_2(a_1) & \dots & u_N(a_1) \\ u_1(a_2) & u_2(a_2) & \dots & u_N(a_2) \\ \dots & \dots & & \\ u_1(a_N) & u_2(a_N) & \dots & u_N(a_N) \end{vmatrix} \qquad (3.12)$$

Intr.-adevar, in (3.12) daca oricare doua seturi individuale de numere cuantice sunt identice, determinantul este zero.

Deci functiile Φ care descriu stari ale sistemului trebuie sa fie antisimetrice in coordonatele tuturor electronilor. Particulele care sunt descrise de functii proprii antisimetrice se supun statisticii Fermi.

Pentru a obtine in primul ordin al teoriei perturbatiilor corectia la energia E' in ordinul intii vom calcula elementele de matrice diagonale ale termenului de perturbatie

$$Q = \sum_{i>j=1}^{N} q(ij) = \sum_{i>j=1}^{N} \frac{e^2}{r_{ij}} \qquad (3.13)$$

In expresia (3.5) primii doi termeni nu conduc la ridicarea degenerarii ci numai la deplasarea nivelelor. Intrucit pe noi ne intereseaza valori relative ale energiei, putem renunta la acesti termeni ca de altfel si la contributia electronilor din paturile complet ocupate.

Cea mai generala forma a unui element de matrice (ab|q|cd), in schema n, l, m_l, m_s, este:

$$\langle ab|q|cd\rangle = \int u_1^*(a) u_2^*(b) \frac{e^2}{r_{12}} u_1(c) u_2(d) d\tau_1 d\tau_2 \qquad (3.14)$$

In relatia (3.14) a, b, c, d sunt patru seturi de numere cuantice, individuale iar functiile u sunt functiile de unda unielectronice de tipul:

$$u_1(a) = R_1(n_a l_a)\Theta_1(l_a m_l^a)\Phi(m_l^a)\delta(\sigma_1, m_s^a) \qquad (3.15)$$

unde $\sum_{\sigma_2=-1/2}^{+1/2} \delta(\sigma, m_s)\delta(\sigma, m_s') = \delta(m_s, m_s')$. σ este variabila de spin (coordonata Schrödinger).

Integrala (3.14) poate fi factorizata astfel:

$$\iint u_1^*(a) u_2^*(b) \frac{e^2}{r_{12}} u_1(c) u_2(d) d\tau_1 d\tau_2 = \int_0^{\infty}\int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{\pi} R_1(n_a l_a) R_2(n_b l_b) R_1(n_c l_c) R_2(n_d l_d) \cdot$$

$$\cdot \frac{e^2}{r_{12}} \Theta_1(l_a m_l^a)\Theta_2(l_b m_l^b)\Theta_1(l_c m_l^c)\Theta_2(l_d m_l^d) r_1^2 r_2^2 \sin\theta_1 \sin\theta_2 dr_1 dr_2 d\theta_1 d\theta_2 \cdot \qquad (3.16)$$

$$\cdot \int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} \Phi_1^*(m_l^a)\Phi_1(m_l^c)\Phi_2^*(m_l^b)\Phi_2(m_l^d) d\varphi_1 d\varphi_2 \sum_{\sigma_1\sigma_2} \delta(\sigma_1, m_s^a)\delta(\sigma_1, m_s^c)\delta(\sigma_2, m_s^b)\delta(\sigma_2, m_s^d)$$

Suma dupa cele doua coordonate de spin este $\delta(m_s^a, m_s^c)\delta(m_s^b, m_s^d)$ datorita ortonormarii [8]

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru a rezolva partea independenta de spin folosim relatia:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos\omega}} \tag{3.17}$$

unde ω este unghiul dintre razele vectoare ale electronilor 1 si 2.

Expresia (3.17) poate fi dezvoltat in serie de polinoame Legendre [13]:

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} P_k(\cos\omega) \tag{3.18}$$

unde $r_<$ este cea mai mica dintre razele vectoare r_1 si r_2 iar $r_>$ cea mai mare.

Polinoamele Legendre $P_k(\cos\omega)$ unde ω este unghiul dintre directiile $(\theta_1, \varphi 1)$ si (θ_2, φ_2) pot fi exprimate in termenii armonicelor sferice de (θ_1, φ_1) si (θ_2, φ_2) astfel [13]:

$$P_k(\cos\omega) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{m=-k}^{k} \Theta_1(km)\Theta_2(km)\Phi_1(m)\Phi_2^*(m) \tag{3.19}$$

Introducind (3.19) si (3.18) in expresia integralelor din (3.16) obtinem:

$$\left\langle ab\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|cd\right\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} e^2 \left\{ \int_0^{\infty}\int_0^{\infty} R_1(n_a l_a) R_2(n_b l_b) R_1(n_c l_c) R_2(n_d l_d) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \frac{4\pi}{2k+1} \right\}$$

$$\left\{ \sum_{m=-k}^{k} \int_0^{\pi} \Theta_1(km)\Theta_1(l_a m_l^a)\Theta_1(l_c m_l^c)\sin\theta_1 d\theta_1 \int_0^{\pi} \Theta_2(km)\Theta_2(l_b m_l^b)\Theta_2(l_d m_l^d)\sin\theta_2 d\theta_2 \right\} \times$$

$$\times \int_0^{2\pi} \Phi_1(m)\Phi_1^*(m_l^a)\Phi_1(m_l^c)d\varphi_1 \int_0^{2\pi} \Phi_2^*(m)\Phi_2^*(m_l^b)\Phi_2(m_l^d)d\varphi_2$$

(3.20)

Integralele dupa φ pot fi evaluate imediat. Ele dau:

$$\frac{1}{2\pi}\delta(m, m_l^a - m_l^c)\delta(m, m_l^d - m_l^b) \tag{3.21}$$

Expresia (3.21) este nula in afara cazului in care:

$$m_l^a + m_l^b = m_l^c + m_l^d \tag{3.22}$$

Aceasta inseamna ca nu exista componente de matrice intre stari care difera in valoarea componentei z a momentului cinetic orbital L_z. Aceasta este o consecinta a faptului ca $[L_z, Q]=0$.

Prin urmare in suma dupa m ramine un singur termen si anume cel pentru care:

$$m = m_l^a - m_l^c = m_l^d - m_l^b \tag{3.23}$$

Cu conditia (3.23) satisfacuta factorul unghiular din (3.20) devine:

$$c^k(l_a m_l^a, l_c m_l^c)c^k(l_d m_l^d, l_b m_l^b) \tag{3.24}$$

unde c^k este definit de relatia:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$c^k\left(lm_l, l'm_l'\right) = \sqrt{\frac{2}{2k+1}} \int_0^{\pi} \Theta\left(k, m_l - m_l'\right)\Theta\left(l, m_l\right)\Theta\left(l', m_l'\right)\sin\theta \, d\theta \tag{3.25}$$

cu:

$$c^k\left(lm_l, l'm_l'\right) = \left(-1\right)^{m_l - m_l'} c^k\left(l'm_l', lm\right) \tag{3.26}$$

Introducind notatia prescurtata:

$$R^k\left(n_a l_a n_b l_b, n_c l_c n_d l_d\right) = e^2 \int_0^{\infty}\int_0^{\infty} \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} R_1\left(n_a l_a\right) R_2\left(n_b l_b\right) R_1\left(n_c l_c\right) R_2\left(n_d l_d\right) r_1^2 r_2^2 dr_1 \, dr_2 \tag{3.27}$$

obtinem in final expresia generala a unui element de matrice:

$$\left\langle ab|q|cd\right\rangle = \sum_{k=|m|}^{\infty} c^k\left(l_a m_l^a, l_c m_l^c\right) c^k\left(l_d m_l^d, l_b m_l^b\right) R^k\left(n_a l_a, n_b l_b, n_c l_c, n_d l_d\right) \times$$
$$\times \delta\left(m_l^a + m_l^b, m_l^c + m_l^d\right) \times \delta\left(m_s^a, m_s^c\right)\delta\left(m_s^b, m_s^d\right) \tag{3.28}$$

Pentru $k<|m|$, $c^k \equiv 0$.

Valorile lui R^k din (3.28) depind de alegerea cimpului central in timp ce expresiile c^k sunt integrale definite si pot fi calculate[21].

Ele sunt diferite de zero daca k, l si l' satisfac asa numita conditie a triunghiului, care cere ca valorile k, l si l' sa reprezinte marimile laturilor triunghiului de perimetru par, adica:

$$\begin{aligned} &k + l + l' = 2g \quad (g \text{ intreg}) \\ &\left|l - l'\right| \le k \le l + l' \end{aligned} \tag{3.29}$$

Conditiile (3.29) limiteaza mult domeniul de valori ale lui k in cazurile concrete.

Tabela 3.3 da valorile coeficientilor C^k pentru electronii s, p si d.

Scriem $C^k = \pm\sqrt{x/D_k}$ si notam in tabela doar semnul radicalului si valorile lui x, D_k fiind dat la inceputul fiecarei coloane [13].

In continuare vom stabili expresia unui element diagonal al lui $Q = \sum_{i>j=1}^{N} q(i,j) = \sum_{i>j=1}^{N} e^2/r_{ij}$, adica $\left\langle A|Q|A\right\rangle$, aceasta se poate scrie:

$$\left\langle A|Q|A\right\rangle = \sum_{i>j=1}^{N}\left[J\left(a_i, a_j\right) - K\left(a_i, a_j\right)\right] \tag{3.30}$$

unde $J(a_i,a_j)$ este integrala Coulomb:

---

[21] Gaunt, Trans. Roy. Soc. A228, 151 (1924).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabela 3.3 $C^k(lm_l,l'm'_l)$

ll'	m_l	m'_l	k=0	1	2	3	4
sp	0	±1		$\sqrt{1/3}$			
	0	0		+1			
pd	±1	±2		$\sqrt{6/15}$		$+\sqrt{1/245}$	
	±1	±1		+3		-9	
	±1	0		-1		+18	
	0	±2		0		+15	
	0	±1		-3		-24	
	0	0		+4		+27	
	±1	∓2		0		+45	
	±1	∓1		0		-30	
ss	0	0	+1				
sd	0	±2		$+\sqrt{1/5}$			
	0	±1		-1			
	0	0		+1			
pp	±1	±1	+1		$\sqrt{1/25}$		
	±1	0	0		+3		
	0	0	+1		+4		
	±1	∓1	0		-6		
dd	±2	±2	+1		$\sqrt{4/49}$		$+\sqrt{1/441}$
	±2	±1	0		+6		-5
	±2	0	0		-4		+15
	±1	±1	+1		+1		-16
	±1	0	0		+1		+30
	0	0	+1		+4		+36
	±2	∓2	0		0		+70
	±2	∓1	0		0		-35
	±1	∓1	0		-6		-40

$$J(a_i,a_j)=\left\langle a_i a_j\left|\frac{e^2}{r_{ij}}\right|a_i a_j\right\rangle \tag{3.31}$$

iar $K(a_i,a_j)$ este integrala de schimb:

$$K(a_i,a_j)=\left\langle a_i a_j\left|\frac{e^2}{r_{ij}}\right|a_j a_i\right\rangle \delta_{m_{si},m_{sj}} \tag{3.32}$$

Folosind relatia generala (3.28), expresiile integralelor de mai sus vor fi:

$$J(a_i,a_j)=\sum_{k=0}^{\infty} a^k(l_i m_{li},l_j m_{lj})F^k(n_i l_i,n_j l_j) \tag{3.33}$$

si

$$K(a_i,a_j)=\sum_{k=0}^{\infty} b^k(l_i m_{li},l_j m_{lj})G^k(n_i l_i,n_j l_j)\delta_{m_{si},m_{sj}} \tag{3.34}$$

In expresiile (3.33) si (3.34) s-au folost notatiile prescurtate:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$a^k(l_i m_{li}, l_j m_{lj}) = C^k(l_i m_{li}, l_j m_{lj}) C^k(l_j m_{lj}, l_i m_{li})$$

$$F^k(n_i l_i, n_j l_j) = R^k(n_i l_i, n_j l_j; n_i l_i, n_j l_j) \qquad (3.35)$$

$$b^k(l_i m_{li}, l_j m_{lj}) = \left[C^k(l_i m_{li}, l_j m_{lj})\right]^2$$

$$G^k(n_i l_i, n_j l_j) = R^k(n_i l_i, n_j l_j; n_j l_j, n_i l_i)$$

Functiile F^k si G^k poarta numele de parametrii Slater-Condon.

In cazul electronilor echivalenti $(n_i l_i) \equiv (n_j l_j)$:

$F_k \equiv G_k$

Pentru a impiedica folosirea coeficientilor fractionari se definesc functiile: $F_k = F^k/D_k$ si $G_k = G^k/D_k$, unde D_k este numitorul din tabela 3.4.

Tabela 3.4 $a^k(lm_l, l'm'_l)$

ll'	$\lvert m_l \rvert$	$\lvert m'_l \rvert$	k=2	4
pp	1	1	1/25	
	1	0	-2	
	0	0	4	
pd	1	2	2/35	
	1	1	-1	
	1	0	-2	
	0	2	-4	
	0	1	2	
	0	0	4	
dd	2	2	4/49	1/441
	2	1	-2	-4
	2	0	-4	6
	1	1	1	16
	1	0	2	-24
	0	0	4	36

Pentru l=0, $a^k(0,0,l'm'_l) = \delta(k,0)$; pentru k=0, $a^0(lm_l, l'm'_l) \equiv 1$.

Deoarece $b^k = (C^k)^2$, $b^k = +x/D_k$

Pentru electronii d, Racah a introdus trei combinatii liniare ca parametrii de baza pentru expresiile energiilor nivelelor configuratiilor d^k.

$$A = F_0 - 49F_4$$

$$B = F_2 - 5F_4 \qquad (3.36)$$

$$C = 35F_4$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.3 Energiile termenilor spectrali in configuratii date

Sa calculam acum, in primul ordin al teoriei perturbatiilor, energiile pentru starile caracterizate de termeni spectrali compatibili cu configuratia data.

Din paragraful 3.2 am vazut ca nu exista componente ale matricii de perturbatie care sa conecteze stari cu M_L si M_S diferiti, de aceea ecuatia seculara pentru intreaga configuratie (de grad g) va putea fi factorizata intr-o serie de ecuatii seculare de grad mai mic, asociate cu valorile posibile $M_L M_S$.

Utilizind regula sumei diagonale care in cazul nostru spune ca suma radacinilor unei ecuatii seculare este egala cu suma elementelor diagonale ale matricii de perturbatie respective, vom obtine un set de ecuatii liniare, una pentru fiecare bloc M_L, M_S (vezi tabelele 3.1, 3.2). Vom obtine pentru configuratia np^2 (notind, pentru prescurtare, energia termenului cu simbolul termenului) urmatoarele valori ale energiei* :

$^1S=F_0+10F_2$

$^1D=F_0+F_2$

$^3P=F_0-5F_2$

Cum F_2 este strict pozitiv, termenii, in ordinea cresterii energiei vor fi: ^3P, ^1D, ^1S.

Se verifica astfel, faptul empiric notat de Hund, ca termenul cu cea mai mare multiplicitate de spin (la valori egale ale multiplicitatii, cel cu valoarea cea mai mare a lui L) este termenul fundamental.

Dam in continuare energiile termenilor spectrali care apartin citorva configuratii simple [13].

p^2

$^1S=F_0+10F_2$

$^1D=F_0+F_2$

$^3P=F_0-5F_2$

p^3

$^2P=3F_0$

$^2D=3F_0-6F_2$

$^4S=3F_0-15F_2$

---

* Propunem, ca exercitiu, determinarea energiilor termenilor spectrali care apar in configuratiile mentionate in acest paragraf.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

pp

$^1S, {}^3S = F_0 + 10F_2 \pm (G_0 + 10G_2)$

$^1P, {}^3P = F_0 - 5F_2 \mp (G_0 - 5G_2)$

$^1D, {}^3D = F_0 + F_2 \pm (G_0 + G_2)$

pd

$^1P, {}^3P = F_0 + 7F_2 \pm (G_1 + 63G_2)$

$^1D, {}^3D = F_0 - 7F_2 \mp (3G_1 - 21G_2)$

$^1F, {}^3F = F_0 + 2F_2 \pm (6G_1 + 3G_2)$

d^2

$^1S = F_0 + 14F_2 + 126F_4$

$^3P = F_0 + 7F_2 - 84F_4$

$^1D = F_0 - 3F_2 + 36F_4$

$^3F = F_0 - 8F_2 - 9F_4$

$^1G = F_0 + 4F_2 + F_4$

In ceea ce priveste configuratia d^2, folosind relatiile lui Racah (3.36) obtinem urmatoarele energii:

$$
\begin{aligned}
&^1S = A + 14B + 7C \\
&^3P = A + 7B \\
&^1D = A - 3B + 2C \\
&^1G = A + 4B + 2C
\end{aligned}
\qquad (3.37)
$$

$^3F = A - 8B$

Se observa, din relatiile (3.37) ca diferenta dintre energiile nivelelor ^3P si ^3F este 15B. Simplitatea acestei expresii justifica introducerea parametrilor A, B, C.

Comparea energiilor teoretice cu datele experimentale evidentiaza in unele cazuri diferenta care provine fie din taria interactiei spin-orbita, caz in care aproximatia Russell-Saunders cade, fie din importanta componentelor nediagonale ale interactiei electrostatice, neglijate in cazul nostru.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CAPITOLUL 4 Functiile de unda in cazul Russell-Saunders

Vom arata in acest capitol cum se determina functiile de unda proprii ale starilor in cazul cuplajului LS in termenii starilor de ordin zero nlnm.

Hamiltonianul $\mathcal{H}$ (3.2), comuta cu operatorii L^2, S^2, L_z si S_z. Prin urmare setul de functii de unda proprii, comune celor 4 operatori vor fi functiile de unda proprii Hamiltonianului $\mathcal{H}$. Vom nota aceste functii: $\Psi_{LSM_LM_S}$.

Pentru o configuratie cu gradul de degenerare g, avem g functii de unda de forma $\chi(A)$ (vezi 3.12) care sunt functii proprii pentru L_z si S_z dar, in general, nu sunt functii proprii pentru L^2 si S^2.

Metoda directa de obtinere a functiilor de unda proprii caracterizate de $\Psi_{LSM_LM_S}$ consta in a gasi combinatii liniare de functii $\chi(A)$, pentru M_L si M_S date, care sa diagonalizeze matricile L^2 si S^2.

Notam:

$$A = \sum_i^g a_i \chi_i$$
$$B = \sum_i^g b_i A_i \qquad (4.1)$$

Punem conditiile ca A si B sa fie functii proprii pentru L_z si S_z

$$L_zA = \hbar M_L A$$
$$L_zB = \hbar M_S B \qquad (4.2)$$

Conditiile 4.2 conduc la restrictionarea termenilor sumelor (4.1), corespunzator conditiilor:

$$M_{L1} = M_{L2} = \ldots = M_L$$
$$M_{S1} = M_{S2} = \ldots = M_S \qquad (4.3)$$

Exemplu: configuratia np^2

Ca o ilustrare acestei metode de calcul [17] vom obtine functiile proprii pentru nivelele energetice caracterizate de termenii spectrali identificati in tabela 3.2.

In cazul termenului ^1D descris de functia singulara $[2,0] \equiv \chi_1 = (1^+, 1^-)$ se poate vedea usor ca $A_1 \equiv \chi_1 \equiv B_1$.

Pentru toate functiile singulare obtinem analog identitati.

In cazul degenerarii dupa $[M_L, M_S]$ vom rezolva ecuatiile seculare corespunzatoare fiecarui bloc in parte:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\sum_k a_k \left[L^2_{jk} - \hbar^2 L(L+1)\delta_{jk} \right] = 0 \qquad (4.4)$$

$$\sum_k b_k \left[S^2_{jk} - \hbar^2 S(S+1)\delta_{jk} \right] = 0 \qquad (4.5)$$

Vom obtine valorile numerelor cuantice L si S si ale coeficientilor a_k si b_k pentru fiecare set L, S

Exemplificam pentru blocul [1,0] din tabela 3.2* $\chi_3=(1\ 0)$ si $\chi_4=(1\ 0')$

Deci

$A_3=a_3\chi_3+a_4\chi_4$

$A_4=a_3\chi_3+a_4\chi_4$ (4.6)

O forma convenabila pentru $L^2(S^2)$ este:

$$L^2 = \sum_{i=1}^{N} l_i^2 + 2\sum_{i>j=1}^{N} l_{zi} l_{zj} + \sum_{i>j=1}^{N} \left[\left(l_{xi} + il_{yi}\right)\left(l_{xj} - il_{yj}\right) + \left(l_{xi} - il_{yi}\right)\left(l_{xj} + il_{yj}\right) \right] \qquad (4.7)$$

Amintim ca:

$$\left(l_x \pm il_y\right)\chi_{l,m_l,m_s} = \hbar\sqrt{l(l+1) - m_l(m_l \pm 1)}\,\chi_{l,m_l\pm1,m_s}$$
$$\left(s_x \pm is_y\right)\chi_{l,m_l,m_s} = \hbar\sqrt{s(s+1) - m_s(m_s \pm 1)}\,\chi_{l,m_l,m_s\pm1} \qquad (4.8)$$

Aplicind 4.7 functiilor χ_3 si χ_4 obtinem:

$L^2\chi_3=4\hbar^2\chi_3-2\hbar^2\chi_4$

$L^2\chi_4=4\hbar^2\chi_4-2\hbar^2\chi_3$ (4.9)

Folosind relatiile 4.9 se obtine matricea $\hat{L}^2_{34}$:

$$\begin{pmatrix} 4\hbar^2 & -2\hbar^2 \\ -2\hbar^2 & 4\hbar^2 \end{pmatrix} \qquad (4.10)$$

Egalind cu zero determinantul ecuatiei seculare (4.4) corespunzatoare, obtinem: $L_{3,4}=1,2$

Aceasta inseamna ca una din functiile A (4.6) va descrie un termen P iar alta un termen D.

Coeficientii a se obtin din sistemul de ecuatii (4.4) si conditia de normare pentru functia A_3; in particular pentru L=1:

$$\left.\begin{aligned} &2\hbar^2a_1-2\hbar^2a_2=0 \\ &-2\hbar^2a_1+2\hbar^2a_2=0 \\ &a^2_1+a^2_2=1 \end{aligned}\right\} \qquad (4.11)$$

Din (4.11) $a_1 = a_2 = 1/\sqrt{2}$ (fara ambiguitate) (4.12)

Similar, pentru L=2 se obtine:

---

* Se pastreaza numerotarea din tabela 3.2

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$a_1' = -a_2' = 1/\sqrt{2} \qquad (4.13)$$

Introducind valorile (4.12) si (4.13) obtinute pentru coeficienti in (4.6) obtinem:

$$A_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_3 + \chi_4) \qquad \text{termen P}$$

$$A_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_3 - \chi_4) \qquad \text{termen D}$$

Aplicind in continuare aceasi metoda pentru S_z^2 obtinem S=0,1.

Pentru S=0: $B_4 \equiv A_4$

Pentru S=1: $B_3 \equiv A_3$

Am obtinut astfel cite o functie de unda proprie pentru termenii ^3P si respectiv ^1D (din cele 9 si respectiv 5 care caracterizeaza acesti termeni).

Procedind analog cu blocurile [0,0] si [-1,0] din tabela 3.2 vom obtine toate functiile proprii $\Psi_{LSM_LM_S}$ (identice cu funtiile B corespunzatoare din exercitiul nostru).

$$\Psi_{0000} \equiv \left(1/\sqrt{3}\right)\left[-\chi_7 + \chi_8 + \chi_6\right] \quad - \quad \text{termen } ^1S$$

$$\left.\begin{aligned}
&\Psi_{2020} \equiv \chi_1 \\
&\Psi_{2010} \equiv \left(1/\sqrt{2}\right)(\chi_3 - \chi_4) \\
&\Psi_{2000} \equiv \left(1/\sqrt{6}\right)(\chi_7 - \chi_8 + 2\chi_6) \\
&\Psi_{20-10} \equiv \left(1/\sqrt{2}\right)(\chi_{12} - \chi_{13}) \\
&\Psi_{20-20} \equiv \chi_{15}
\end{aligned}\right\} \quad \text{termen } ^1D$$

$$\left.\begin{aligned}
&\Psi_{1111} \equiv \chi_2 \\
&\Psi_{1110} \equiv \left(1/\sqrt{2}\right)(\chi_3 + \chi_4) \\
&\Psi_{111-1} \equiv \chi_5 \\
&\Psi_{1100} \equiv \left(1/\sqrt{2}\right)(\chi_7 + \chi_8) \\
&\Psi_{1101} \equiv \chi_9 \\
&\Psi_{110-1} \equiv \chi_{10} \\
&\Psi_{11-11} \equiv \chi_{11} \\
&\Psi_{11-10} \equiv \left(1/\sqrt{2}\right)(\chi_{12} + \chi_{13}) \\
&\Psi_{11-1-1} \equiv \chi_{14}
\end{aligned}\right\} \quad ^3P \qquad (4.14)$$

Functiile de unda (4.14) diagonalizeaza hamiltonianul $\mathcal{H}$. Energiile celor trei nivele vor putea fi simplu gasite calculind elementul de matrice: $\langle LSM_LM_S|Q|LSM_LM_S\rangle$ cu oricare din functiile de unda ce caracterizeaza termenul spectral corespunzator*.

---

* Propunem ca exercitiu gasirea in acest mod a energiilor termenilor spectrali din configuratiile date in paragraful 3.3.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CAPITOLUL 5 Structura fina a nivelelor de energie si a liniilor spectrale

Urmatoarea problema in teoria nivelelor energetice in cazul Russell-Saunders este introducerea interactiei spin-orbita considerata mica in comparatie cu interactia electrostatica dintre electroni.

Practic, pentru cei mai multi atomi din sistemul periodic, interactia electrostatica este de ordinul $10^5 cm^{-1}$ iar interactia spin-orbita de ordinul $10^7 cm^{-1}$, deci aceasta aproximatie poate fi socotita in cele mai multe cazuri corecta. Exceptie fac citiva atomi grei si cei care contin numai paturi complet ocupate.

5.1 Regula intervalului (Landé[4])

Interactia electrostatica despica nivelul energetic al configuratiei date in citeva nivele de energie caracterizate de numerele cuantice L si S, dar pastreaza degenerarea in raport cu numarul cuantic J.

Termenul de interactie spin-orbita are forma:

$$H_{LS} = \sum_{i=1}^{N} \xi(r_i)\, \mathbf{l}_i \mathbf{s}_i \qquad (5.1)$$

H_{LS} comuta cu operatorul moment cinetic total **J**, ceea ce permite ca nivelele de energie sa fie caracterizate de numarul cuantic J, chiar daca interactia spin orbita nu mai este neglijata.

H_{LS} nu comuta cu operatorul moment cinetic orbital **L** si cu operatorul de spin **S** astfel ca numerele cuantice L si S nu vor mai fi numere cuantice bune. In cazul in care interactia spin-orbita este mica in comparatie cu interactia electrostatica vom considera corectia la energie in primul ordin al teoriei perturbatiilor in schema SLJM. In felul acesta, un termen dat se va despica prin interactia spin-orbita intr-un grup de nivele apropiate, caracterizate inca de S si L intr-o buna aproximatie, si diferite dupa valorile lui J. Pentru nivelele individuale vom utiliza notatia standard $^{2S+1}L_J$.

In schema $LSM_L M_S$ vom desemna starea prin $^{2S+1}L_{M_L M_S}$

Elementul de matrice diagonal al termenului i din (5.1) este [13]:

$$\langle \gamma SLJM|\xi(r_i)\mathbf{l}_i\mathbf{s}_i|\gamma SLJM\rangle = \sum_{\gamma'} \langle \gamma L|\xi(r_i)\mathbf{l}_i|\gamma' L\rangle \langle \gamma' S|\mathbf{s}_i|\gamma S\rangle \cdot$$
$$\cdot \left\{ \frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{2} \right\} \qquad (5.2)$$

Deoarece $\mathbf{LS}=(1/2)(\mathbf{J}^2-\mathbf{L}^2-\mathbf{S}^2)$, factorul din acolada este elementul de matrice $\langle SLJM|\mathbf{LS}|SLJM\rangle$, astfel ca putem scrie:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\langle \gamma SLJM|H_{LS}|\gamma SLJM\rangle = \xi(\gamma SL)\langle SLJM|LS|SLJM\rangle \qquad (5.2)'$$

Unde $\xi(\gamma SL)$ este un factor care depinde doar de S, L, si γ (care specifica configuratia) si care este independent de J. $\xi(\gamma SL)$ se numeste factorul despicarii de multiplet

Prin urmare corectia la energie $E_J^{(LS)}$ va fi:

$$E_J^{(LS)} = \xi(\gamma LS)\left\{\frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{2}\right\} \qquad (5.3)$$

Din (5.3) vedem ca intervalul de energie intre nivele care difera cu o unitate in J este:

$$\Delta E_{J,J-1} = J\xi(\gamma LS) \qquad (5.4)$$

Relatia (5.4) arata ca intervalul dintre doua nivele de structura fina adiacente ale unui termen spectral este proportional cu cea mai mare valoare J a perechii. Aceasta este regula intervalului (a lui Lande).

Suma corectiilor la energie introduse de interactia spin-orbita (5.3) inmultite respectiv cu ponderea (2J+1) a fiecarui nivel de structura fina, pentru un termen spectral, fiind zero, pozitioneaza in scara energiilor centrul de greutate (baricentrul) sistemului de nivele la energia termenului spectral in ordin zero (fara interactie spin-orbita).

Intervalele dintre nivelele de structura fina se pot obtine si in termenii parametrilor unielectronici introdusi de (1.67):

$$\xi_{nl} = \hbar^2\langle nl|\xi(r)|nl\rangle$$

Scriind elementele diagonale ale matricii H_{LS} in schema SLM_LM_S obtinem:

$$\langle \gamma SLM_LM_S|H_{LS}|\gamma SLM_LM_S\rangle = \xi(\gamma LS)\langle LSM_LM_S|LS|LSM_LM_S\rangle = M_LM_S\xi(\gamma LS) \quad (5.5)$$

In schema unielectronica nlm_lm_s vom obtine:

$$\langle A|H_{LS}|A\rangle = \sum_{i=1}^{N}\langle a_i|H_{l_is_i}|a_i\rangle = \sum_{i=1}^{N}\xi_{n_il_i}\, m_{l_i} \cdot m_{s_i} \qquad (5.6)$$

Pentru a obtine factorul $\xi(\gamma SL)$ in functie de ξ_{nl} egalam expresiile (5.5) si (5.6), ele constituind aceeasi corectie la energia unui termen spectral, indiferent de schema utilizata.

Pentru starile singulare vom obtine direct rezultatul. Pentru starile degenerate, pentru fiecare bloc $[M_L,M_S]$, suma elementelor diagonale ale matricii de perturbatie (5.5) va fi egala cu suma elementelor diagonale ale matricii (5.6). Ecuatiile obtinute in acest fel pentru fiecare bloc $[M_L,M_S]$ vor fi suficiente pentru a determina $\xi(\gamma SL)$ functie de ξ_{nl}.

Exemplificam pentru configuratie np^2.

Ecuatiile pentru blocurile $[M_L=0,M_S=0]$ vor da evident, rezultatul 0=0. Pentru starea singulara [1,1] (^3P) vom obtine:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\xi(^3P)\cdot 1 = 1(1/2)\xi_{np} + 0(1/2)\xi_{np}$$

sau

$$\xi(^3P)=(1/2)\xi_{np} \qquad (5.7)$$

Semnul pozitiv al lui $\xi(L.S)$ care este caracteristic tuturor configuratiilor ce contin putini electroni, duce la o aranjare normala a termenilor in scara energiilor in sensul ca termenul cu numarul cuantic J mai mic are energia mai mica.

Un termen pentru care $\xi(L.S)$ este negativ se numeste invertit, intervalele specificindu-se ca negative.

In continuare vom da expresiile factorului $\xi(L.S)$ pentru citeva configuratii simple, propunind ca exercitiu determinarea acestora.

pp	p^2	pd
$\xi(^3P)=(1/4)(\xi_{np}+\xi_{n'p})$	$\xi(^3P)=0$	$\xi(^3P)=-(1/4)(\xi_p)+(3/4)(\xi_d)$
$\xi(^1D)=(1/4)(\xi_{np}+\xi_{n'p})$	$\xi(^1D)=0$	$\xi(^1D)=(1/12)(\xi_p)+(5/12)(\xi_d)$
		$\xi(^3F)=(1/6)(\xi_p)+(1/3)(\xi_d)$

d^2	p^2s
$\xi(^3P)=(1/2)(\xi_d)$	$\xi(^3P)=(2/3)(\xi_p)$
$\xi(^3F)=(1/2)(\xi_d)$	$\xi(^4P)=(1/2)(\xi_p)$
	$\xi(^2D)=0$

5.2 Regulile de selectie pentru tranzitiile radiative de dipol electric

Deoarece momentul electric dipolar $\mathbf{P} = -e\sum_{i=1}^{N}\mathbf{r}_i$ anticomuta cu operatorul de paritate $\mathcal{P}$, urmeaza ca $\mathbf{P}$ nu are componente de matrice intre stari de aceeasi paritate. Astfel toate liniile spectrale datorate radiatiei electrice dipolare provin din tranzitiile intre stari de paritate opusa. Aceasta lege a fost descoperita de Laporte (1924) si este cunoscuta ca legea Laporte.

Operatorul de paritate $\mathcal{P}$ (sau inversie) lasa hamiltonianul H invariant. Aceasta inseamna ca paritatea functiilor de unda ale starilor stationare nu se schimba in timp. De aceea fiecare stare se caracterizeaza printr-o anumita paritate.

Pentru un sistem unielectronic, functiile de unda Ψ'_{nlm} cu l par sunt pare iar cele cu l impare ($\mathcal{P}\Psi'_{nlm}=(-1)^l\Psi'_{nlm}$).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru un sistem de electroni starea este para daca suma numerelor cuantice l_i este para si impara pentru valori impare ale acestei sume. Nivelele configuratiilor impare se noteaza de obicei scriind indicele "0" (zero) in dreapta sus, linga simbolul nivelului, nivelele configuratiilor pare se scriu fara indice.

Clasificarea starilor dupa paritate are o mare importanta in spectroscopie, stabilind regula generala de selectie pentru radiatia de dipol electric $\Delta l=\pm 1$, numita si regula paritatii (Laporte).

Tranzitiile se petrec cu schimbarea numai a numerelor cuantice $n_i l$ ale unui singur electron.

Ansamblul tuturor liniilor care apar ca urmare a tranzitiilor dintr-un termen caracterizat de L si S la altul caracterizat de L' si S' se numeste multiplet.

Deoarece **P comuta cu S urmeaza** ca matricea lui P nu contine componente intre stari cu valori diferite ale lui S. Din acest motiv, spectroscopistii impart termenii spectrali in sisteme de diferite multiplicitati: singlet, triplet, cuadruplet, cvintet, etc.

Cea mai importanta regula de selectie in cazul Russell-Saunders este aceea prin care tranzitiile intersisteme sunt interzise.

5.3 Tariile liniilor in multipleti

Tariile liniilor sunt date de relatia (1.87) daca scriem γSLJ pentru $n^{2S+1}L_J$. Avem legile de selectie $\Delta J=0, \pm 1$, $\Delta L=0, \pm 1$.

Deoarece **P comuta cu S, dependenta de J** a factorilor $\left(\gamma SLJ:P:\gamma' S'L'J'\right)$ care se gasesc in dreapta relatiei (1.87) este data de formulele 12, Anexa 4, daca corelam j_1 cu S si j_2 cu L.

Factorii $\left(\gamma SL:P:\gamma' SL'\right)$ care apar vor fi independenti de S. Astfel vom putea scrie, in general:

$$S\left(\gamma SLJ,\gamma' S'L'J'\right)=f\left(SLJ,S'L'J'\right)\left\|\left(\gamma L:P:\gamma' L'\right)\right\|^2 \qquad (5.8)$$

Functia $f\left(SLJ,S'L'J'\right)$ poate fi evaluata din (1.87) si (12) din Anexa 4.

Sa consideram multipletii pentru care $L'=L-1$. Vom avea: [13]

$$S\left(\gamma SLJ,\gamma' S\ L-1\ J+1\right)=(-1)^{2}\frac{(J+S-L+1)(L+S-J)(J+S-L+2)(L+S-J-1)}{4(J+1)}$$

$$\cdot\left|\left(\gamma L:P:\gamma' L-1\right)\right|^2$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$S\left(\gamma SLJ,\gamma' S\ L-1\ J\right)=(2J+1)\frac{(J+L-S)(J+S-L+1)(S+L+1+J)(S+L-J)}{4J(J+1)}\cdot \tag{5.9a}$$

$$\cdot\left|\left\langle \gamma L:P:\gamma' L-1\right\rangle\right|^2$$

$$S\left(\gamma SLJ,\gamma' S\ L-1\ J-1\right)=\frac{(J+L-S-1)(J+L-S)(S+L+J+1)(S+L+J)}{4J}\cdot$$

$$\cdot\left|\left\langle \gamma L:P:\gamma' L-1\right\rangle\right|^2$$

Pentru multipletii in care L'=L avem:

$$S\left(\gamma SLJ,\gamma' S\ L\ J+1\right)=(-1)^2\frac{(J-S+L+1)(J+S-L+1)(S+L+J+2)(S+L-J)}{4(J+1)}\cdot$$

$$\cdot\left|\left\langle \gamma L:P:\gamma' L\right\rangle\right|^2$$

$$S\left(\gamma SLJ,\gamma' S\ L\ J\right)=(2J+1)\frac{\left[J(J+1)-S(S+1)+L(L+1)\right]^2}{4J(J+1)}\left|\left\langle \gamma L:P:\gamma' L\right\rangle\right|^2 \tag{5.9b}$$

$$S\left(\gamma SLJ,\gamma' S\ L\ J-1\right)=(-1)^2\frac{(J-S+L)(J+S-L)(S+L+J+1)(S+L+1-J)}{4J}\cdot$$

$$\cdot\left|\left\langle \gamma L:P:\gamma' L\right\rangle\right|^2$$

Suma acestor expresii este (vezi relatia (18) Anexa 2):

$$\sum_{J'} S\left(\gamma SLJ,\gamma' S\ L-1\ J'\right)=(2J+1)L(2L+1)\left|\left\langle \gamma L:P:\gamma' L-1\right\rangle\right|^2,\ \text{pentru } L'=L-1 \tag{5.10}$$

$$\sum_{J'} S\left(\gamma SLJ,\gamma' SLJ'\right)=(2J+1)L(L+1)\left|\left\langle \gamma L:P:\gamma' L\right\rangle\right|^2,\ \text{pentru } L'=L \tag{5.11}$$

Suma corespunzatoare pentru cazul L'=L+1 este:

$$\sum_{J'} S\left(\gamma SLJ,\gamma' S\ L+1\ J'\right)=(2J+1)(L+1)(2L+3)\left|\left\langle \gamma L:P:\gamma' L+1\right\rangle\right|^2 \tag{5.12}$$

Astfel pentru orice multiplet Russell-Saunders se gaseste rezultatul general ca suma tariilor liniilor avind un nivel initial dat este proportionala cu ponderea statistica (2J+1) a acelui nivel initial, si ca suma tariilor liniilor avind un nivel final dat este proportionala cu ponderea statistica a acelui nivel final. Aceasta regula a sumei a fost descoperita empiric de Ornstein, Burger si Dorgelo.

Inainte ca aceste relatii sa se fi obtinut, Sommerfeld si Heisenberg (1922) au gasit prin principiul de corespondenta o caracteristica calitativa importanta si anume ca cele mai puternice

linii sunt acelea in care schimbul in J este acelasi cu schimbul in L. Acestea se numesc linii principale ale multipletului.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cea mai puternica dintre liniile principale este cea cu numarul cuantic J al nivelului initial cel mai mare, taria descrescind cu descresterea lui J.

Celelalte linii sunt numite sateliti. Pentru multipletii in care numarul cuantic L se schimba, satelitii pot fi clasificati in cei de ordinul intii, in care J nu se schimba si cei de ordinul al doilea in care schimbul in J este opus schimbului in L. Satelitii de ordinul doi sunt mai slabi decit cei de primul ordinul. In cadrul satelitilor, taria este maxima pentru valori intermediare ale lui J.

Pentru practica este convenabil sa avem tabele cu tariile relative ale liniilor multipletilor in cazurile cele mai importante. Acestea au fost calculate de Russell, White si Eliason.

Tabelele lui White si Eliason sunt tabele cu valori relative ale functiei f(SLJ,SL'J') pentru toate valorile numerelor cuantice J si J' consistente cu L, L' si S date. Cea mai mare valoare pentru fiecare caz este egala cu 100. In tabela 5.1 sunt prezentate tariile relative ale liniilor pentru dubleti (S=1/2) si tripleti (S=1).

Tabela 5.1

Dubleti (S=1/2)						
^2P-^2P	**1/2**	**3/2**	**J**	**J**	**1/2**	^2P-^2S
	40,0	20,0	**1/2**	1/2	50,0	
	20,0	100	**3/2**	3/2	100	
^2D-^2D	**3/2**	**5/2**	**J**	**1/2**	**3/2**	^2D-^2P
	64,3	7,2	**3/2**	55,6	11,1	
	7,2	100	**5/2**		100	
^2F-^2F	**5/2**	**7/2**	**J**	**3/2**	**5/2**	^2F-^2D
	74,1	3,7	**5/2**	70,0	5,0	
	3,7	100	**7/2**		100	
^2G-^2G	**7/2**	**9/2**	**J**	**5/2**	**7/2**	^2G-^2F
	79,5	2,3	**7/2**	77,1	2,9	
	2,3	100	**9/2**		100	

Tripleti (S=1)								
^3P-^3P	**0**	**1**	**2**	**J**		**J**	**1**	^2P-^2S
	0	26,7		**0**		**0**	20,0	
	26,7	20,0	33,3	**1**		**1**	60,0	
		33,3	100	**2**		**2**	100	
^3D-^3D	**1**	**2**	**3**	**J**	**0**	**1**	**2**	^3D-^3P
	36,2	12,1		**1**	23,8	17,9	1,2	
	12,1	55,8	12,5	**2**		53,6	17,9	
		12,5	100	**3**			100	
^3F-^3F	**2**	**3**	**4**	**J**	**1**	**2**	**3**	^3F-^3D
	52,6	6,6		**2**	46,7	8,8	0,2	
	6,6	69,6	6,7	**3**		69,1	8,8	
		6,7	100	**4**			100	
^3G-^3G	**3**	**4**	**5**	**J**	**2**	**3**	**4**	^3G-^3F
	62,1	4,1		**3**	58,4	5,1	0,1	
	4,1	76,9	2,9	**4**		76,7	5,1	
		2,9	100	**5**			100	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

In compararea intensitatilor observate cu cele calculate intervin unele dificultatii legate in special de lipsa echilibrului termic in sursele spectrale si de partiala reabsorbtie a radiatiei emisa de o parte a sursei de catre atomii din alta parte.

5.4 Functiile de unda

Daca tinem seama de interactia spin-orbita, numerele cuantice L si S vor fi aproximativ bune. Functiile de unda caracterizate de numerele cuantice J si M_J $C^{(LS)}_{J,M_J}$ se vor alcatui sub forma combinatiilor liniare de functii B_{L,S,M_L,M_S} gasite anterior (4.13):

$$C^{(LS)}_{J,M_J} = \sum_{M_{L_i} M_{S_i}} c^{(LS)J,M_J}_{LSM_{L_i}M_{S_i}} B_{LSM_{L_i}M_{S_i}} \tag{5.13}$$

In relatia (5.13) coeficientii $c^{(LS)J,M_J}_{LSM_{L_i}M_{S_i}}$ * sunt coeficientii Clebsch-Gordon [12]. In cele ce urmeaza vom suprima indicii LS intelegind ca relatiile se vor adresa unui termen spectral dat.

Aplicind operatorul $J_Z=L_Z+S_Z$ in stinga si in dreapta relatiei (5.13) vom obtine:

$$\hbar M C_{JM} \equiv \hbar \sum_{M_{L_i} M_{S_i}} c_{M_{L_i}M_{S_i}} (M_{L_i} + M_{S_i}) B_{M_{L_i}M_{S_i}} \tag{5.14}$$

Relatia (5.14) este adevarata numai pentru:

$$M=M_{Li}+M_{Si} \tag{5.15}$$

Prin urmare, in suma (5.13) vor intra numai functii B care indeplinesc conditia (5.15).

Pentru a obtine coeficientii termenilor sumei, pornim de la functiile de unda cu M_L si M_S maxime [17]. Scriem:

$$C_{J_{max},M_{max}} = B_{M_{L_{max}},M_{S_{max}}} \tag{5.16}$$

In relatia (5.16) aplicam ambilor membrii operatorul coboritor:

$J_x-iJ_y=(L_x-iL_y)+(S_x-iS_y)$

Obtinem:

$$\begin{aligned} &\hbar\sqrt{J_{max}(J_{max}+1)-M_{max}(M_{max}-1)}\,C_{J_{max}M_{J_{max}-1}} = \\ &= \hbar\sqrt{L(L+1)-M_{L_{max}}(M_{L_{max}}-1)}\,B_{M_{L_{max}}-1,M_{S_{max}}} + \\ &+\hbar\sqrt{S(S+1)-M_{S_{max}}(M_{S_{max}}-1)}\,B_{M_{L_{max}},M_{S_{max}}-1} \end{aligned} \tag{5.17}$$

Din relatia (5.17) obtinem functia $C_{J_{max},M_{J_{max}}-1}$.

Analog calculam toate functiile $C_{J_{max},M}$ diferite de zero.

---

* In cele ce urmeaza vom suprima indicele lui M pentru simplificare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

In continuare aplicam procedeul pentru a obtine functiile $C_{J_{max}-1,M_{max}-1}$. Daca exista degenerare, vom scrie suma functiilor B cu aceleasi valori (M_L+M_S) si vom folosi pentru determinarea coeficientilor relatiile de ortogonalitate si normare a functiilor $C_{J,M}$.

Exemplificam pentru un termen ^2P. (L=1, S=1/2, M_L=1, 0, -1, M_S=1/2, -1/2).

Urmind procedeul descris mai sus vom scrie: $C_{3/2,3/2}=B_{1,1/2}$

Aplicind operatorul coboritor $J_-=L_-+S_-$ obtinem:

$$\sqrt{3}C_{3/2,1/2} = \sqrt{2}B_{0,1/2} + B_{1,-\frac{1}{2}} \tag{5.18}$$

Din (5.18):

$$C_{3/2,1/2} = \sqrt{\frac{2}{3}}B_{0,1/2} + \frac{1}{\sqrt{3}}B_{1,-\frac{1}{2}} \tag{5.19}$$

Aplicam inca o data operatorul coboritor expresiei (5.19). Obtinem:

$$2C_{3/2,-\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{2}{3}}\sqrt{2}B_{1,1/2} + \frac{1}{\sqrt{3}}\sqrt{2}B_{0,-\frac{1}{2}} + \sqrt{\frac{2}{3}}B_{0,-\frac{1}{2}} \tag{5.20}$$

Din (5.20):

$$C_{3/2,-\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{3}}B_{1,-\frac{1}{2}} + \sqrt{\frac{2}{3}}B_{0,-\frac{1}{2}} \tag{5.21}$$

Analog obtinem: $C_{3/2,-\frac{3}{2}} = B_{1,-\frac{1}{2}}$

Pentru J=1/2

$$C_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}} = c_1B_{1,-\frac{1}{2}} + c_2B_{0,\frac{1}{2}} \tag{5.22}$$

Aplicind relatiile de ortonormare avem:

$$c_1^2 + c_2^2 = 1\,, \qquad c_1\frac{1}{\sqrt{3}} + c_2\sqrt{\frac{2}{3}} = 0 \tag{5.23}$$

Din (5.23): $c_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}, c_2 = -\frac{1}{\sqrt{6}}$, obtinem astfel:

$$C_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{3}}B_{1,-\frac{1}{2}} - \frac{1}{\sqrt{6}}B_{0,\frac{1}{2}} \tag{5.24}$$

Aplicind relatiei (5.24) operatorul coboritor, obtinem:

$$C_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{6}}B_{0,-\frac{1}{2}} - \frac{1}{\sqrt{3}}B_{-1,\frac{1}{2}} \tag{5.25}$$

Propunem ca exercitiu determinarea functiilor C pentru termenii configuratiei p^2.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CAPITOLUL 6 Cuplajul jj

Cea mai directa metoda de solutionare a problemei de perturbatie in primul ordin este diagonalizarea matricii sumei energie electrostatica plus energia spin-orbita pentru o configuratie data, in schema de ordin zero. Acest procedeu este extrem de laborios intrucit chiar si cele mai simple configuratii conduc la ecuatii seculare de ordin inalt. Din cauza acestei complexitati noi preferam sa utilizam metode aproximative, mai simple. In capitolele precedente am considerat cazul in care interactia spin-orbita este mica in comparatie cu cea electrostatica; in acest capitol vom considera cazul in care interactia electrostatica este mica in comparatie cu interactia spin-orbita.

6.1 Nivelele energetice in cazul cuplajului jj

Vom determina energiile in primul ordin considerind ca termen de perturbatie doar interactia spin-orbita, neglijind interactia electrostatica dintre electroni, adica:

$$H' = \sum_i H_i' = \sum_i \xi(r_i) \mathbf{l}_i \mathbf{s}_i \qquad (6.1)$$

Schema de ordin zero pe care o vom utiliza va fi cea in care vom considera numerele cuantice n, l, j, m, considerind $\mathbf{j}=\mathbf{l}+\mathbf{s}$ pentru fiecare electron.

Elementul diagonal al matricii lui H' in aceasta schema va fi:

$$\langle A|H'|A\rangle = \sum_i \langle n_i l_i j_i m_i|H_i'|n_i l_i j_i m_i\rangle = \sum_i \xi n_i l_i \frac{j_i(j_i+1)-l_i(l_i+1)+s_i(s_i+1)}{2} \qquad (6.2)$$

Desi H' este diagonal in orice schema caracterizata de setul $n_i l_i j_i$, vom considera schema particulara in care numerele cuantice j, m_j ale electronilor individuali se vor combina pentru a forma numerele cuantice J si M.

Schema caracterizata de setul $n_i l_i j_i$ si JM este cunoscuta ca schema de cuplaj jj.

Mentionam ca desi aceasta schema utilizeaza mai multe numere cuantice decit schema de cuplaj LS, nu furnizeaza un set complet pentru mai mult de doi electroni.

Vom considera in continuare problema nivelelor energetice in cazul a doi electroni. In acest caz $\mathbf{J}=\mathbf{j}_1+\mathbf{j}_2$.

Pentru electroni neechivalenti, toate valorile $|j_1 - j_2| \le J \le |j_1 + j_2|$ sunt posibile.

Pentru electroni echivalenti propozitia de mai sus este valabila numai pentru $j_1 \neq j_2$. Pentru $j_1=j_2$ numarul valorilor lui J se va reduce (raminind dupa cum vom vedea doar valorile pare) pentru a satisface principiul de excluziune al lui Pauli. Pentru a ne convinge de aceasta vom intocmi o tabela cu valori posibile $M=m_1+m_2$ in cazul unei configuratii np^2, pentru $j_1=j_2=3/2$, (Tabela 6.1). Valorile individuale ale numarului cuantic m sunt inscrise pe linie si coloana, la

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

capetele tabelului iar valorile numarului cuantic total M in interiorul tabelului, corespunzator numerelor m_1 si m_2.

Tabela 6.1

m_1 / m_2	3/2	1/2	-1/2	-3/2
3/2	(3)	2	1	0
1/2	2	(1)	0	-1
-1/2	1	0	(-1)	-2
-3/2	0	-1	-2	(-3)

Valorile inscrise pe diagonala se exclud in virtutea principiului Pauli. Starile corespunzatoare valorilor M asezate simetric fata de diagonala se considera o singura data si astfel vor ramine starile corespunzatoare valorilor pare ale lui J: 0, 2.

In cazul cuplajului jj nivelele energetice sunt desemnate de simbolul $(j_1j_2)_J$, prin analogie cu termenii spectrali in cazul cuplajului LS.

Vom arata in continuare procedeul de gasire al starilor corespunzatoare "termenilor" in cuplajul jj, exemplificind pentru configuratii np^2 (Tabela 6.2).

Tabela 6.2

np^2	jj 3/2, 3/2	3/2, 1/2	1/2, 1/2
M 2	(3/2,1/2)	(3/2,1/2)	
1	(3/2,-1/2)	(3/2,-1/2)(1/2,1/2)	
0	(3/2,-3/2)(1/2,-1/2)	(1/2,-1/2)(-1/2,1/2)	(1/2,-1/2)
-1	(-3/2,1/2)	(-3/2,1/2)(-1/2,-1/2)	
-2	(-3/2,-1/2)	(-3/2,-1/2)	
J	2, 0	2,1	0
Numarul starilor	6	8	1

In tabela 6.2 in paranteza sunt inscrise valorile numerelor cuantice m_1 si m_2 pentru starile posibile conform principiului lui Pauli. Se observa ca numarul total de stari obtinut este egal cu gradul de degenerare al configuratiei np^2 (15).

In cazul a doi electroni neechivalenti p analog se vor obtine 36 de stari, principiul lui Pauli neexcluzind nici o valoare a lui J (J=3, 2, 1, 0).

Prin urmare, in cazul configuratiei np^2 cele cinci nivele energetice vor fi desemnate prin:

$(3/2,3/2)_2$; $(3/2,3/2)_0$, $(3/2,1/2)_2$; $(3/2,1/2)_1$; $(1/2,1/2)_0$ (6.3)

Observam ca numarul nivelelor ca si valorile numarului cuantic J sunt aceleasi ca in cazul cuplajului normal, Russell-Saunders, adica:

$^3P_2$, $^1D_2$ doua nivele cu J=2

$^3P_1$ un nivel cu J=1

$^1S_0$, $^3P_0$ doua nivele cu J=0

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Datorita simetriei in tabele de genul tabelei 6.2, liniile alcatuite pentru M≥0, dau toata informatia ca si in cazul Russell-Saunders.

Energiile de interactie spin-orbita pentru starile (6.3), calculate din (6.2) vor fi:

$$E(3/2,3/2) = \xi_{np}$$
$$E(3/2,1/2) = -\frac{1}{2}\xi_{np} \qquad (6.4)$$
$$E(1/2,1/2) = -2\xi_{np}$$

Astfel nivelul energetic al configuratiei np^2 este despicat prin interactia spin-orbita intrei nivele egal distantate, centrul de greutate raminind la zero.

Pentru configuratia npn'p vom obtine:

$$E(3/2,3/2) = \frac{1}{2}\xi_{np} + \frac{1}{2}\xi_{n'p}$$
$$E(3/2,1/2) = \frac{1}{2}\xi_{np} - \xi_{n'p} \qquad (6.5)$$
$$E(1/2,3/2) = -\xi_{np} + \frac{1}{2}\xi_{n'p}$$
$$E(1/2,1/2) = \xi_{np} - \xi_{n'p}$$

Distanta dintre aceste nivele va depinde de valorile ξ_{np}, $\xi_{n'p}$. Centrul de greutate ramine la zero si in acest caz.

Se observa ca in cazul cuplajului (jj) grupurile de nivele (j_1,j_2) sunt cu atit mai profunde cu cit (j_1,j_2) sunt mai mici.

6.2 Nivelele energetice in cazul considerarii unei interactii electrostatice slabe

Vom determina acum efectul adaugarii termenului de interactie electrostatica Q suficient de slab pentru a putea fi considerat ca o perturbatie la nivelele de spin-orbita degenerate.

Folosind tabelele cu starile (j_1,j_2) vom calcula pentru matricea energiei electrostatice pentru fiecare coloana si vom determina valorile proprii.

Dar energia electrostatica este diagonala in J si independenta de M, astfel ca se va obtine o singura valoare proprie pentru fiecare J cu degenerarea 2J+1. Aceasta numai daca un J dat este singular pe coloana. Daca mai multe valori ale lui J apar pe coloana, valorile proprii se determina prin regula sumei diagonale.

Prin urmare vom avea nevoie de elementele diagonale ale energiei electrostatice:

$$Q = \sum_{i>j=1}^{N} q(i,j) = \sum_{i>j=1}^{N} e^2/r_{ij} \qquad (6.6)$$

in schema nljm.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Elementul diagonal $\langle A|Q|A\rangle$ poate fi scris (vezi 3.30)

$$\langle A|Q|A\rangle = \sum_{i>k=1}^{N}\left[\int\int \Psi_1^*(n_i l_i j_i m_i)\Psi_2^*(n_k l_k j_k m_k)\frac{e^2}{r_{12}}\Psi_1(n_i l_i j_i m_i)\Psi_2(n_k l_k j_k m_k)d\tau_1 d\tau_2\right] -$$

$$-\sum_{i>k=1}^{N}\left[\int\int \Psi_1^*(n_i l_i j_i m_i)\Psi_2^*(n_k l_k j_k m_k)\frac{e^2}{r_{12}}\Psi_1(n_k l_k j_k m_k)\Psi_2(n_i l_i j_i m_i)d\tau_1 d\tau_2\right] =$$

$$= \sum_{i>k=1}^{N} T(n_i l_i j_i m_i, n_k l_k j_k m_k) \qquad (6.7)$$

Fiecare functie de unda Ψ din (6.7) se poate scrie in termenii **functiilor unielectronice** (nlm_lm_s) si sumele pot fi calculate.

Termenii $T(n_i l_i j_i m_i, n_k l_k j_k m_k)$ au fost calculati in functie de **parametrii Slater** $F^k(nl,n'l')$ si $G^k(nl,n'l')$ pentru elecctronii s, p si d si tabelati (Inglis 1931).

Prezentam in tabela 6.3 termenii $T(n_i l_i j_i m_i, n_k l_k j_k m_k)$ **pentru citeva configuratii simple.**

Vom exemplifica prin determinarea energiilor nivelelor pentru configuratia np^2.

Pentru termenul (3/2,3/2), pentru starea singulara J=2, M=2 **(tabela 6.2) obtinem:**

$$E(J=2)=T(3/2,3/2;3/2,1/2)=F_0-3F_2 \qquad (6.8)$$

Pentru J=0,M=0 apare o dubla degenerare deoarece M=0 descrie si o stare a termenului cu J=2. Atunci folosind regula sumei diagonale

$$E(J=2)+E(J=0)=T(3/2,3/2;3/2,-1/2)+T(3/2,1/2;3/2,-1/2)$$

Din tabela 6.3 obtinem:

$$E(J=2)+E(J=0)=2F_0+3F_2 \qquad (6.9)$$

Introducind in (6.9) valoarea (6.8) obtinem:

$$E(J=0)=F_0+5F_2 \qquad (6.10)$$

Pentru termenul (3/2,1/2), pentru starea singulara J=2, M=2 **obtinem:**

$$E(J=2)=T(3/2,3/2;1/2,1/2)=F_0-F_2 \qquad (6.11)$$

Pentru J=1 folosim oricare din cele 3 stari dublu degenerate (J=1,M=1) (J=1,M=0) (J=1,M=-1), aplicind regula sumei diagonale:

$$E(J=2)+E(J=1)=T(3/2,3/2;1/2,-1/2)+T(3/2,1/2;1/2,1/2)$$

$$E(J=2)+E(J=1)=2F_0-6F_2 \qquad (6.12)$$

Folosind (6.11) obtinem:

$$E(J=1)=F_0-5F_2 \qquad (6.13)$$

Pentru termenul (1/2,1/2) avem:

$$E(J=0)=T(1/2,1/2;1/2,-1/2)=F_0 \qquad (6.14)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabela 6.3

ll'	jm	j'm'	$-G^0$	$-G^1/9$	$-G^2/25$
ss	1/2,±1/2	1/2,±1/2	1		
	±1/2	∓1/2	0		
sp	1/2,±1/2	3/2,±3/2		3	
	±1/2	±1/2		2	
	±1/2	∓3/2		0	
	±1/2	∓1/2		1	
sd	1/2,±1/2	5/2,±5/2			5
	±1/2	±3/2			4
	±1/2	±1/2			3
	±1/2	∓5/2			0
	±1/2	∓3/2			1
	±1/2	∓1/2			2
	1/2,±1/2	3/2,±3/2			1
	±1/2	±1/2			2
	±1/2	∓3/2			4
	±1/2	∓1/2			3
pp	3/2,±3/2	3/2,±3/2	1	1	1
	±3/2	±1/2	-1	0	2
	±1/2	±1/2	1	1	1
	±3/2	∓3/2	1	0	0
	±3/2	∓1/2	-1	0	2
	±1/2	∓1/2	1	0	0
	3/2,±3/2	1/2,±1/2			1
	±1/2	±1/2			2
	±3/2	∓1/2			3
	±1/2	∓1/2			4
	1/2,±1/2	1/2,±1/2			1
	±1/2	∓1/2			0

Numerele inscrise in tabela sunt coeficientii integralelor trecute la capatul fiecarei coloane. La fiecare din acesti termeni trebuie adaugat $F^0(nl,n'l')$ care este omis din tabela prin conventie.

In cazul configuratiei npn'p energiile electrostatice sunt* :

Pentru (3/2,3/2) J=3: $F_0+F_2-G_0-G_2$

J=2: $F_0-3F_2+G_0-3G_2$

J=1: $F_0+F_2-G_0-G_2$

J=0: $F_0+5F_2+G_0+5G_2$

Pentru (3/2,1/2) J=2: F_0-G_2

J=1: F_0-5G_2 (6.15)

* Propunem ca exercitiu determinarea energiilor (6.15)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru (1/2,3/2) J=2: F_0-G_2

J=1: F_0-5G_2

Pentru (1/2,1/2) J=1: F_0-G_0

J=0: F_0+G_0

Figura 6.1 prezinta nivelele energetice ale configuratiei np^2 in cazul culajului jj (dreapta), prin comparatie cu cele obtinute in cazul Russell-Saunders (stinga).

Valorile lui J apar in aceeasi ordine in ambele parti si cind parametrii sunt variati continuu observam ca sistemele de nivele din cele doua parti trec unele in altele in aceasta ordine.

Doua nivele avind aceeasi valoare a lui J nu se pot, in general, intersecta cind parametrii sunt variati

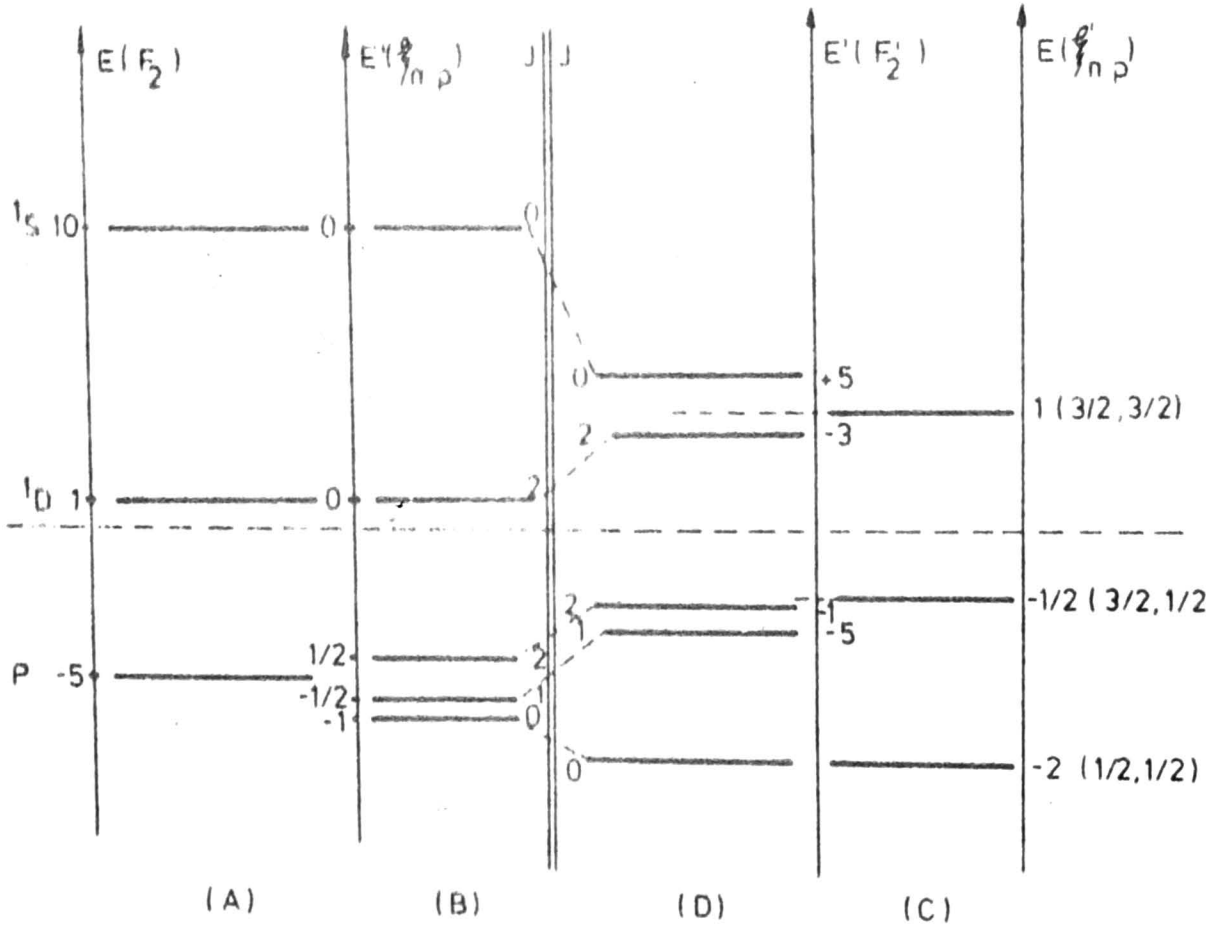

Figura 6.1 (A) Schema energetica fara interactie spin-orbita. (B) Interactie spin-orbita slaba. (C) Schema energetica fara interactie electrostatica. (D) Interactie electrostatica slaba.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

In ceea ce priveste tranzitiile, ele se produc intre grupul de nivele $(j_1j_2)_J$ si $(j'_1j'_2)_{J'}$ alcatuind un ansamblu de linii analog multipletului din cazul. Russell-Saunders; marimea despicarii depinde de marimea interactiilor electrostatice dintre electroni.

Regulile de selectie sunt in continuare cele stabilite pina acum si anume regula paritatii (Laporte) si regula dupa J:

$\Delta J=0, \pm 1$

completata cu regulile de selectie aproximative pentru j_1 si j_2:

$\Delta j_1=0, \pm 1$ si $\Delta j_2=0$ sau $\Delta j_1=0$ si $\Delta j_2=0, \pm 1$.

Intensitatile relative ale liniilor pot fi gasite prin metode similare cu cele din capitolul 5 pentru cuplajul LS.

Considerind tranzitiile dintre electronii configuratiilor cu 2 electroni n^4l^4nl si $n^4l^4n'l'$ se poate scrie:

$$S\left(j^4jJ, j^4j'J'\right) = f\left(j^4jJ, j^4j'J'\right)\left|\left\langle nlj^4P^2 \vdots n'l'j'\right\rangle\right|^2 \tag{6.16}$$

In (6.16) taria S a liniilor in "multipletul" care caracterizeaza termenii j^4j si j^4j' este aceeasi ca in cuplajul LS pentru multipletul $SL \to SL'$ corelind $S \to j^4$, $L \to j$, $L' \to j^4$. Taria totala in multiplet este.

$$S\left(j^4j, j^4j'\right) = \left(2\tfrac{1}{2}+1\right) f\left(slj, sl'j'\right)\left|\left\langle nl^4P^2 \vdots n'l'\right\rangle\right|^2 \tag{6.17}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CAPITOLUL 7 Nucleul in spectrele atomice. Structura hiperfina a nivelelor energetice si a liniilor spectrale

In tratarea problemelor, pina acum, am considerat nucleul nu ca pe o particula dinamica ci ca pe un centru fix de forta, caracterizat numai de numarul atomic Z.

In acest capitol vom considera modul in care nucleul afecteaza structura spectrelor atomice. Faptul ca pina acum am putut neglija influenta nucleului arata ca efectele sunt mici. Ele sunt insa foarte importante in studiul nucleilor.

Un prim efect al influentei nucleului este legat de masa finita a nucleului, urmare a faptului ca el are energie cinetica.

Efectul cel mai interesant insa este structura "hiperfina" (de ordinul 0,1-1 cm^{-1}) a liniilor spectrale care a fost asociata numerelor cuantice care specifica un grad de libertate pentru momentul cinetic al nucleului.

7.1 Efectul masei finite. Deplasarea izotopica a nivelelor de energie si a liniilor spectrale

Presupunind cunoscute energiile nivelelor in cazul masei nucleare infinite, pentru masa finita M efectul este acela de a multiplica aceste energii prin $\frac{\mu}{m} = \left[1 + \frac{\mu}{M}\right]^{-1}$ unde m este masa electronului iar μ masa redusa a sistemului electron-nucleu.

Acest efect a mai fost discutat in paragraful 1.5, pentru hidrogen si ionii hidrogenoizi.

Pentru atomii cu mai multi electroni considerarea miscarii nucleului este mai complicata, insa ordinul de marime al deplasarii nivelelor energetice, conditionat de masa finita a nucleului se determina in acelasi mod.

Deplasarile nivelelor de energie ca efect al masei finite a nucleului, poarta numele de deplasari izotopice si sunt de ordinul 10^{-1}-10^{-2} cm^{-1}, fiind necesare pentru evidentierea lor instrumente optice cu o mare putere de rezolutie si dispersie.

Pentru elementele mai grele, deplasarile izotopice cresc ca urmare a influentei volumului finit al nucleului si acesta este efectul de volum datorat influentei cimpurilor locale nucleare.

Evident, nucleul nu este un punct central de forta, astfel ca potentialul Coulomb ($-Ze^2/r$) nu poate fi corect pentru $r \to 0$.

Experimentele de imprastiere a particulelor de catre nuclei au aratat departari ale interactiilor de la legea Coulomb la $r \sim 10^{-12}$ cm si teorii ale structurii nucleare atribuie marimii nucleului o dimensiune liniara de acest ordin de marime (Racah 1932).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

7.2 Spinul nuclear in spectrele atomice. Structura hiperfina

Structura hiperfina observata in cazul atomilor care nu au izotopi, de acelasi ordin de marime cu deplasarea izotopica a fost explicata de Pauli (1924) care a postulat ca nucleul are un moment de spin (spin nuclear) si un moment magnetic asociat. El a presupus ca nucleul de masa M si numar atomic Z are intotdeauna acelasi spin, notat I.

Postulind existenta spinului nuclear va exista o interactie a acestuia cu structura electronica conducind la o energie suplimentara:

$$W=-\mu_N H(0) \tag{7.1}$$

unde μ_N este momentul magnetic nuclear iar H(0) este cimpul magnetic produs de electronii in originea sistemului ("centrul" nucleului).

Daca **J** este momentul cinetic total al electronilor iar **I** momentul cinetic al nucleului, potrivit cuplajului vectorial se defineste un moment cinetic rezultant **F=J+I**.

Aceasta se va petrece exact ca in cazul cuplajului intre S si L pentru a forma **J**.

In schema $JIFM_F$ ($|M_F| \le F$) elementul diagonal al termenului de perturbatie 7.1 va fi (analog cuplajului LS).

$$\langle \gamma JIFM_F|W|\gamma JIFM_F\rangle = A(\gamma JI)\frac{F(F+1)-J(J+1)-I(I+1)}{2} \tag{7.2}$$

unde $A(\gamma JI)$ este constanta interactiunii magnetice, de ordin 10^{-1}-10^{-3} cm^{-1}; $|I-J| \le F \le I+J$.

Analizind relatia (7.2) se vede ca operatorul de interactie W din 7.1 mai poate fi scris ca:

$$W= A(\gamma JI)\mathbf{IJ} \tag{7.3}$$

Daca $I \le J$, nivelul cu numarul cuantic J se va despica in 2I+1 subnivele.

Daca I>J, nivelele nucleului se despica in 2J+1 subnivele. Distanta dintre nivele se supune reguli Landé pentru structura de multiplet (5.4), centrul de greutate al multipletului raminind la zero.

$$E_F-E_{F-1}=AF \tag{7.4}$$

Regulile de selectie pentru tranzitiile intre nivele de structura hiperfina sunt:

$$\Delta F=0, \pm 1 \tag{7.5}$$

Linia spectrala cu structura hiperfina prezinta un ansamblu de componente corespunzatoare tranzitiilor dintre doua nivele despicate F_1 si F_2 care respecta regula de selectie (7.5).

Formulele generale (5.15) pentru intensitatile relative ale componentelor ramin valabile daca numerele cuantice L, S, si J se inlocuiesc respectiv cu J, I, F, pastrarea valorii numarului cuantic S corespunzindu-i invarianta lui I.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ca exemplu poate fi data structura hiperfina a dubletului de rezonanta al sodiului: 5895,9 Å si 5890,0 Å (liniile D) legate de existenta la atomul de Na^{23} a spinului I=3/2.

In figura 7.1 sunt prezentate schemele tranzitiilor corespunzatoare si tablourile de despicare.

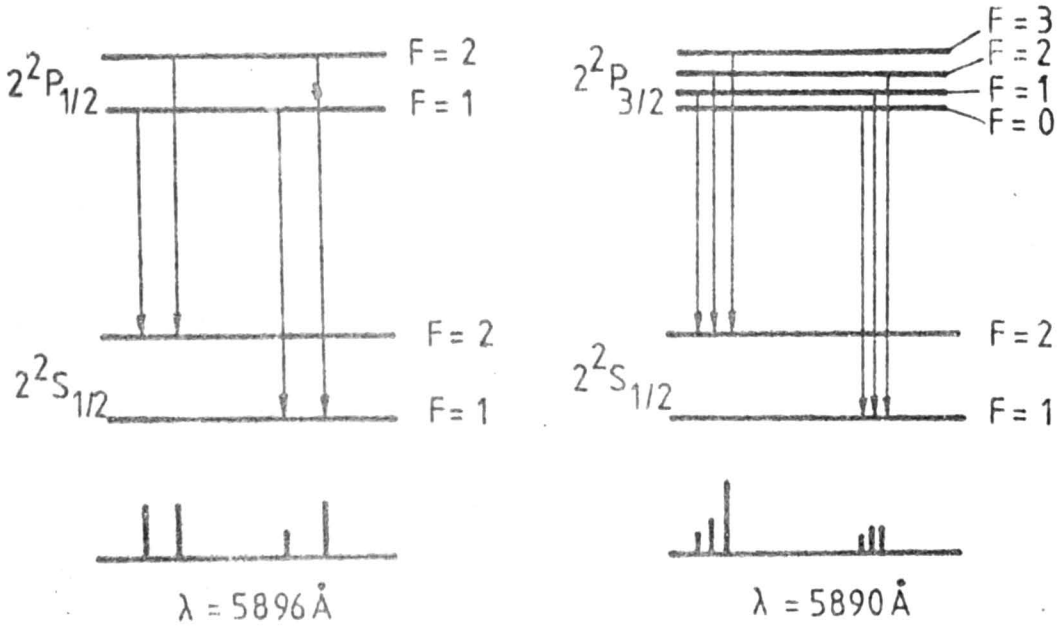

Figura 7.1

Fiecare linie este formata din doua componente corespunzatoare tranzitiilor pe doua nivele inferioare, cu F=2 si F=1 (despicarea nivelelor superioare $2p^2P_{1/2}$ si $2p^2P_{3/2}$ este mult mai mica decit despicarea nivelului inferior $2s^2S_{1/2}$ si nu este pusa in evidenta decit cu aparate cu foarte buna rezolutie).

In cazul liniei 5890 Å, valoarea spinului nuclear se poate determina pe baza numarului subnivelelor nivelului superior $^2P_{3/2}$:

$$4=2I+1 \quad \Rightarrow \quad I=3/2,$$

dar poate fi determinata si din raportul intensitatilor celor doua componente:

$$\varepsilon = \frac{2(I+1/2)+1}{2(I-1/2)+1} = \frac{I+1}{I} \tag{7.6}$$

Experimental a fost obtinuta valoarea ε=1,7 care este in concordanta numai cu raportul teoretic ξ=5/3 al ponderilor statistice corespunzatoare valorii I=3/2. (Pentru I=1/2, ε=3 iar pentru I≥5/2, ε≤1,4).

O informatie pretioasa cu privire la momentele nucleare o poate oferi studiul efectului Zeeman pe structura hiperfina a liniilor spectrale (vezi paragraful 8.3)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

7.3 Structura hiperfina a nivelelor de energie ale atomului de hidrogen

Pentru a stabili structura hiperfina in cazul atomului de hidrogen va trebui sa cunoastem momentele magnetice ale protonului, neutronului si deuteronului.

Interpretarea teoretica a vastului material experimental privind momentele nucleare ca si datele cu privire la deplasarile izotopice in cazul nucleelor grele este posibila in baza modelelor nucleare actuale. Nu ne vom opri in amanunt asupra acestei probleme.

Mentionam ca pentru fiecare nucleu format din Z protoni si A-Z neutroni se poate determina cu usurinta configuratia protonica si cea neutronica [16], analoaga configuratiei electronice.

Un loc deosebit in studiul momentelor nucleare il reprezinta momentele protonului si neutronului care determina in mod direct structura hiperfina a nivelelor atomului de hidrogen,atit cel usor (H),cit si cel greu (D).

Una din principalele caracteristici ale protonului, in afara de masa m_p si sarcina e este momentul mecanic, I si momentul magnetic corespunzator μ_p:

$$\mu_p = g_I^p \frac{e}{2m_p c} I_p \qquad (7.8)$$

Valoarea momentului magnetic al protonului a fost determinata cu foarte mare precizie ca fiind $\mu_p=(1,41044\pm0,00004)\ 10^{-23}$ erg/gauss ceea ce corespunde, in conformitate cu (7.8) pentru $I_p=1/2$, unei valori a factorului [16]:

$$g^p_I=5,58550\pm0,00006 \qquad (7.9)$$

Neutronul, lipsit de sarcina, are moment magnetic $\mu_n\neq0$. Valoarea momentului magnetic a neutronului, conform celor mai precise masuratori este:

$\mu_n=-(0,96620\pm0,00006)10^{-23}$ erg/gauss

ceea ce corespunde pentru $I_n=1/2$ unei valori [16]:

$$g^n_I=-3,82628\pm0,00010 \qquad (7.10)$$

Deuteronul, nucleul hidrogenului greu (deuteriu) format dintr-un proton si un neutron, are un moment mecanic egal cu suma momentelor mecanice ale protonului si neutronului. Valoarea acestui moment este $I_d=1$, din cele doua orientari relative posibile, paralela si antiparalela ale celor doua momente, realizindu-se doar prima.

Momentul magnetic asociat este:

$\mu_d=(0,43301\pm0,00004)\ 10^{-23}$ erg/gauss

ceea ce corespunde unei valori:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

g^d_I=0,85740±0,00004 (7.11)

Sa discutam acum structura hiperfina a nivelelor de energie ale atomului de hidrogen.

Existenta unui spin I=1/2 la proton conduce la despicarea fiecarui nivel al atomului de hidrogen cu o valoare data a lui J in doua nivele cu valorile F=J-1/2 si F=J+1/2.

In particular, nivelul fundamental al atomului de hidrogen $1s^2S_{1/2}$ se despica in nivele cu F=0 si F=1 (figura 7.2a).

Nivelele atomului de hidrogen greu, deuteriu, se despica in trei nivele pentru J≥3/2 (F=J+1, J, J-1) si in doua nivele pentru nivelul fundamental $1s^2S_{1/2}$ (figura 7.2b).

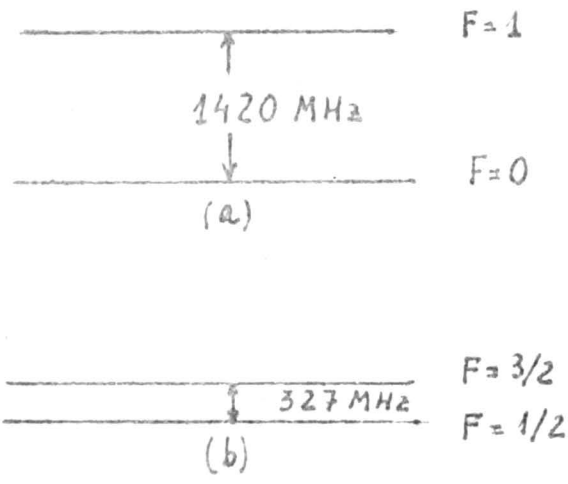

Figura 7.2

Marimile despicarii pentru nivelele fundamentale ale atomilor H si D au fost determinate cu o precizie extrem de mare prin studierea rezonantei magnetice in fascicule atomice[22].

Masurind frecventele tranzitiilor ΔF=1 ($\Delta m_F=\pm 1$ → in cimp magnetic) se poate determina diferenta $\delta_{J-1/2,\,J+1/2}$ dintre energiile nivelelor F=j+1/2 si F=J-1/2 in lipsa cimpului:

pentru H: $\delta_{0,1}$ =0,04771 cm^{-1} (7.12)

pentru D: $\delta_{1/2,3/2}$=0,01092 cm^{-1} (7.13)

Tranzitia F=1→F=0 dintre nivelele de structura hiperfina ale nivelului fundamental al atomului de hidrogen ii corespunde, in conformitate cu (7.12) frecventa 1420 MHz, ceea ce da o lungime de unda λ=21,1 cm. Linia de emisie care se observa experimental, este linia emisiei radio din cosmos. Linia hidrogenului λ=21,1 cm din spectrul emisiei radio din cosmos este singura linie din domeniul radiofrecventelor care a putut fi observata în emisie spontana.

Marimea $\delta_{0,1}$, in conformitate cu (7.5) este egala cu constanta interactiunii magnetice A.

---

[22] A. Prodell, P. Kusch, Phys. Rev. 100 (1955).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Valoarea lui A poate fi exprimata teoretic pentru un atom hidrogenoid ca fiind:

$$A = \frac{R\alpha^2 z^3}{n^3(l+1/2)j(j+1)} \frac{m_e}{m_p} g_I^p \qquad (7.14)$$

In relatia (7.14) α este constanta structurii fine. Cu valoarea lui A determinata experimental putem determina constanta α cu o foarte mare precizie:

$$\alpha = \frac{1}{137,0387 \pm 0,0010}$$

In conformitate cu (7.5): $\delta_{1/2,3/2}=(3/2)A$. Valoarea numerica a constantei A va fi pentru starea $1s^2S_{1/2}$ a atomului de deuteriu:

$A=(3/2)\delta_{1/2,3/2}=218,25620\pm0,00002$ MHz 97.15)

Raportul constantelor A pentru H si D va trebui sa fie egal, in baza relatiei (7.14) cu raportul factorilor g_I. Intr-adevar, $(A_H/A_D)=6,508$ este apropiat de $(g_H/g_D)=(5,5855/0,8574)=6,515$

Structura hiperfina a liniilor spectrale corespunzatoare tranzitiilor intre nivele de structura hiperfina poate fi stabilita cu usurinta pornind de la marimea despicarilor si regulile de selectie. Aceasta structura poate fi insa cu greu rezolvata din cauza valorilor mici ale despicarilor relative ale liniilor situate in domeniile spectrale vizibil si ultraviolet.

In particular, pentru liniile seriei Lyman cu $\tilde{\nu} \cong 100.000$ cm^{-1} si o despicare a nivelului inferior $1s^2S_{1/2}$ egala conform (7.12) cu 0,048 cm^{-1}, marimea relativa a despicarii reprezinta aproximativ $5\ 10^{-7}$. In mod analog, pentru liniile seriei Balmer cu $\nu \cong 20.000$ cm^{-1} si o despicare a nivelului inferior $2s^2S_{1/2}$ egala cu 0,0059 cm^{-1}, marimea corespunzatoare este de aproximativ $3\ 10^{-7}$. Aceste valori se situeaza la limita rezolvării aparatelor optice cu o mare putere de rezolutie, in particular a etalonului Fabry-Perot, frecvent utilizat pentru cercetari de structura hiperfina [18,21].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

PARTEA III EFECTELE CIMPURILOR MAGNETICE SI ELECTRICE EXTERNE ASUPRA SPECTRELOR ATOMICE

CAPITOLUL 8 Efectele Zeeman si Paschen-Back

8.1 Efectul Zeeman, Cazul cimpului magnetic slab

Cind un atom cu un electron de valenta este plasat intr-un cimp magnetic, nivelele de energie se despica intr-un numar de componente.

Energia de interactie care produce aceasta consta din doua parti, una provenind din spinul electronului si alta provenind din miscarea sa orbitala.

Dupa cum stim, un electron are o componenta a momentului magnetic de marime $\mp eh/2mc$ in directia in care componenta momentului unghiular de spin este $\pm(1/2)h$. Deoarece energia unei particule de moment magnetic μ intr-un cimp magnetic $\mathcal{H}$ este $-\mu\mathcal{H}$, energia de interactie a electronului magnetic poate fi scrisa ca:

$$W = \frac{e}{mc} s \cdot \mathcal{H} = \frac{e}{2mc} 2s \cdot \mathcal{H} \qquad (8.1)$$

Efectul cimpului magnetic asupra miscarii orbitale a electronului este cel mai bine obtinut utilizind un potential vector A, unde $\mathcal{H}=\nabla x A$. Hamiltonianul pentru o particula de sarcina -e in cimpul de potential A este obtinut scriind $\mathbf{p}+(e/c)\mathbf{A}$ in locul impulsului **p** in hamiltonian, in absenta cimpului magnetic. Atunci, in locul termenului $\mathbf{p}^2/2m$ vom avea:

$$\frac{1}{2m}\left(\mathbf{p}+\frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 - \frac{1}{2m}\mathbf{p}^2 + \frac{e}{2mc}(\mathbf{pA}+\mathbf{Ap}) + \frac{e^2}{2mc^2}\mathbf{A}^2 \qquad (8.2)$$

Daca alegem A ca un vector solenoidal (divA=0), **pA=Ap** astfel ca energia datorata cimpului magnetic (relatia 8.2) poate fi scrisa ca:

$$W' = \frac{e}{mc}\mathbf{Ap} + \frac{e^2}{2mc^2}\mathbf{A}^2 \qquad (8.3)$$

Pentru un cimp magnetic uniform $\mathcal{H}$ putem lua:

$$\mathbf{A}=(1/2)(\mathcal{H}\mathbf{x}\mathbf{r}) \qquad (8.4)$$

Daca facem un calcul grosier al ordinului de marime al termenilor in (8.3), termenul al doilea va putea fi neglijat. Marimea uzuala a lui $\mathcal{H}$ in masuratorile Zeeman este cuprinsa in intervalul

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

10.000-30.000 gauss. Cea mai mare valoare da pentru primul termen din (8.3)~1,5 cm^{-1} [13], o energie usor masurabila spectroscopic. Pe de alta parte, chiar in cazul in care $\mathcal{H}$ este 200.000 gauss, al doilea termen reprezinta o energie de doar 2 10^{-4} cm^{-1}.

Prin urmare vom considera doar primul termen din (8.3).

Tinind seama de (8.4), energia de interactie devine:

$$W' = \frac{e}{mc}\mathcal{H} \times \mathbf{rp} = \frac{e}{mc}\mathcal{H}\mathbf{r} \times \mathbf{p} = \frac{e}{2mc}\mathcal{H}\mathbf{l} \tag{8.5}$$

Cind W' este adaugat la W obtinem ca efect intreg al cimpului magnetic asupra electronului energia:

$$H^M = \frac{e}{2mc}\mathcal{H}(\mathbf{l} + 2\mathbf{s}) \tag{8.6}$$

Daca cimpul magnetic $\mathcal{H}$ este in directia axei z, energia de interactie devine:

$$H^M = \frac{e\mathcal{H}}{2mc}(l_z + 2s_z) = \omega_L(j_z + s_z) \tag{8.7}$$

unde $\omega_L=(e\mathcal{H}/2mc)$ este pulsatia Larmor [16].

In cazul atomului cu N electroni, termenul H^M va avea expresia:

$$H^M = \omega\sum_{i=1}^{N}\left(L_{z_i} + 2S_{z_i}\right) = \omega(L_z + 2S_z) = \omega(J_z + S_z) \tag{8.8}$$

Efectul cimpului magnetic asupra nivelelor de energie ale unui atom este dat de acest termen de perturbatie.

Cele mai multe studii asupra efectului Zeeman se refera la cazul cuplajului Russell-Saunders si al cimpului ale carui efecte sunt mici in comparatie cu intervalele neperturbate; in acest sens, cimpurile uzual folosite sunt slabe. Numele de efect Paschen-Back este dat cazului special al efectului Zeeman in care cimpul nu mai este slab.

Pentru un nivel al atomului liber, caracterizat de S, L, J va trebui sa calculam elementul diagonal al termenului (8.8), $\langle \gamma SLJM|H^M|\gamma SLJM\rangle$.

Termenul diagonal al lui J_z este $M\hbar$; pentru S_z se obtine (vezi (16) Anexa 2 si (3) Anexa 3]:

$$\langle \gamma SLJM|S_z|\gamma SLJM\rangle = \langle \gamma SLJ\|S\|\gamma SLJ\rangle M\hbar \tag{8.9}$$

Obtinem astfel:

$$\langle \gamma SLJM|H^M|\gamma SLJM\rangle = \omega\hbar Mg \tag{8.10}$$

unde factorul g este:

$$g = 1 + \langle \gamma SLJ\|S\|\gamma SLJ\rangle \tag{8.11}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Calculind g se obtine:

$$g(SLJ) = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \qquad (8.12)$$

Observam din relatia (8.10) ca energiile starilor obtinute, in numar de 2J+1 sunt distribuite simetric in jurul nivelului neperturbat.

Daca g=1, relatia (8.10) va conduce la un triplet (tripletul normal Lorentz).

Factorul g difera de unitate printr-un termen care provine din componenta de matrice a lui S_z. Pentru nivelele singlet, S=0 si L=J, acest termen este zero.

Aceste rezultate sunt intr-un bun acord cu datele empirice obtinute de-a lungul timpului de la descoperirea efectului (1896). Inainte de a prezenta aceste date vom considera pe scurt un istoric al efectului Zeeman.

Inainte de introducerea ipotezelor in legatura cu spinul electronic, fizicienii au incercat sa dea o explicatie efectului cimpului magnetic asupra liniilor spectrale descoperite de Zeeman in 1896 in termenii unei scheme pur orbitale a starilor electronice. Astfel, energia de perturbatie magnetica era data de (8.8) fara termenul S_z. In acest fel efectul asupra unui nivel energetic caracterizat de numarul cuantic L era de a-l despica in 2L+1 subnivele egal distantate ale caror energii erau obtinute prin adaugarea cantitatii $\omega\hbar M_L$ la valoarea neperturbata, unde $-L \le M_L \le L$.

Radiatia dipolara se obtine ca rezultat al tranzitiilor intre stari pentru care $\Delta M_L=0$, in care caz este liniar polarizata cu vectorul electric in planul determinat de axa z si directia de propagare, si $\Delta M_L=\pm 1$ caz in care radiatia este circular polarizata cind privim de-a lungul axei z.

Deoarece toate nivelele sunt despicate de cimpul magnetic in acelasi mod, despicarea observata a liniilor este aceeasi.

Tranzitiile pentru care $\Delta M_L=0$ vor avea aceeasi frecventa si vor coincide cu linia neperturbata.

Tranzitiile pentru care $M_L \rightarrow M_L+1$ vor avea toate aceeasi frecventa si vor fi deplasate spre frecvente mai joase de la linia neperturbata prin $(\omega_L/2\pi) = \nu_L$ (sec^{-1}) sau $(\omega_L/2\pi c) = \tilde{\nu}_L$ (cm^{-1}).

Tranzitiile pentru care $M_L \rightarrow M_L-1$ vor fi deplasate spre frecvente mai inalte prin aceeasi cantitate. Pentru observarea longitudinala, adica observarea in directia cimpului magnetic, radiatia este circular polarizata: componenta de inalta frecventa este polarizata in sensul unui curent care intr-un solenoid va produce cimpul magnetic aplicat, componenta de joasa frecventa, in sens opus. Modul conventional de prezentare a rezultatelor este aratat in figura 8.1.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

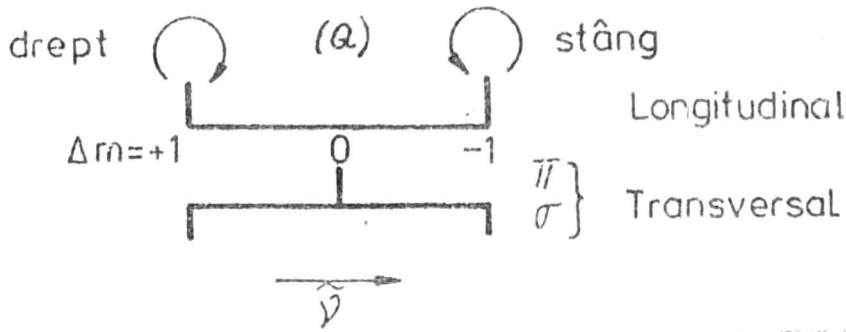

Figura 8.1

In observare longitudinala se vor vedea doua componente circular polarizate (Q), cu sensurile prezentate in figura, considerind cimpul magnetic iesind din planul hirtiei.

In observarea transversala (realizata de obicei, fiind mai convenabila experimental) se vor observa trei componente: una nedeplasata, prezentind polarizarea liniara paralela (π) cu directia cimpului magnetic, celelalte prezentind polarizare liniara perpendiculara (σ) pe directia cimpului.

Dupa descoperirea efectului Zeeman, o teorie simpla, electronica, a efectului care a prezis tripletul normal a fost data de Lorentz.

Desi noi am descris teoria tripletului normal in termenii mecanicii cuantice, aceasta nu era necesara. Acelasi rezultat se obtine din considerarea actiunii unui cimp magnetic asupra unui electron care oscileaza, in acord cu mecanica clasica.

Comportarea unor linii spectrale ale atomilor de Zn si Cd a confirmat teoria electronica a lui Lorentz pina ce studii ale altor linii au aratat ca tripletul normal Lorentz nu descrie comportarea generala a liniilor spectrale sub influenta cimpului magnetic. In general, despicarile sunt mult mai complicate astfel ca prima observare a efectului asupra liniilor spectrale ale atomilor de Zn si Cd la care teoria Lorentz a fost aplicata apare ca un accident fericit.

Cu dragostea lor caracteristica pentru simplitate, fizicienii au simtit necesar sa denumeasca despicarea de triplet "normala"; toate celelalte tipuri de despicare le-au numit "anomale".

Aceasta caracterizare a ramas pina azi desi acum suntem in posesia unei teorii complete ale tuturor efectelor observate. In termenii acestei teorii asa numitul efect "normal" este un caz particular in care efectele spinului electronic lipsesc.

Fara indoiala, efectul "anomal" a ramas un mare mister pina ce au fost introduse ipotezele spinului electronic, adica mai bine de un sfert de secol. Probabil ca folosirea atita vreme a adjectivului anomal a dus la persistenta acestuia in vocabularul de specialitate si in zilele noastre.

Inainte de a incheia aceasta trecere in revista a istoricului efectului Zeeman trebuie sa remarcam ca trasatura esentiala a teoriei spinului este producerea termenului (L_z+2S_z) in relatia (8.8) si nu (L_z+S_z). Aceasta datorita faptului ca raportul momentelor magnetic si unghiular este de doua ori mai mare in cazul spinului decit pentru momentul orbital.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Daca nu ar fi asa, introducerea spinului electronic nu altereaza in nici un fel teoria tripletului normal, fiindca in loc de L_z se scrie J_z si nici un fel de schimbare nu se produce.

Obtinerea rezultatelor (8.10) ca o generalizare a datelor empirice reprezinta o munca imensa a spectroscopistilor.

Aceasta relatie exprima legea lui Preston (1899) care spune ca toate liniile intr-o serie spectrala au exact aceeasi despicare Zeeman. Aceasta se datoreste faptului ca energia de perturbatie este independenta de γ. Mai general, despicarea Zeeman depinde doar de numerele cuantice S, L si J ale nivelelor initial si final, atestind cuplajul Russell-Saunders pentru atomii respectivi.

Legea Runge (1907) spune ca deplasarile componentelor Zeeman de la linia neperturbata sunt multiplii rationali de despicarea Lorentz $(\omega_L/2\pi c) = \tilde{\nu}_L$. Deoarece deplasarea unei linii este diferenta deplasarilor nivelelor energetice initial si final si deoarece numerele g sunt rationale, urmeaza ca aceasta lege este continuta in rezultatul (8.10).

Relatiile (8.10) si (8.12) au fost obtinute independent de Lande, de aceea factorul g este cunoscut ca factor Landé.

Valorile lui g pentru diferiti termeni se pot calcula usor. Ele se gasesc tabelate si prezinta citeva proprietati interesante. Pentru J=0 formula (8.12) da pentru g valoarea 0/0, dar despicarea este desigur zero deoarece J=0, implica M=0. Cum am remarcat mai inainte singletii prezinta separarea normala. Pentru L=S, g=3/2 pentru toate valorile lui J. O caracteristica intrucitva surprinzatoare este faptul ca unii termeni ca $^4D_{1/2}$, $^5F_1$, $^6G_{3/2}$ au g=0 si deci nu sunt despicati de cimpul magnetic; altii ca $^6F_{1/2}$, $^7G_1$, $^8G_{1/2}$ arata valori negative ale lui g.

Sa consideram acum o tranzitie intre doua nivele. Utilizind g' si M' pentru nivelul initial si g'' si M'' pentru nivelul final, avem:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_L\left(g'M' - g''M''\right) = \tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_L\left[\left(g' - g''\right)M' - g''\Delta M\right] \qquad (8.13)$$

unde $\Delta M = M'' - M'$.

Potrivit regulilor de selectie, $\Delta M=0$ pentru componentele cu polarizare paralela (π) si $\Delta M=\pm 1$ pentru componentele perpendicular polarizate (σ). Despicarea este simetrica fata de $\tilde{\nu}_0$ si este convenabil sa o caracterizam raportind valorile factorului din paranteza la un numitor comun.

Dupa Back si Landé, valorile numerice ale numaratorului factorului din paranteza in relatia (8.13) care corespund componentelor π sunt puse in paranteze. Ca exemplu, in cazul tranzitiei $^2P_{3/2} \rightarrow {}^2D_{3/2}$ valorile factorului din paranteza sunt:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{(4)\ 8\ (12)16\ 24}{15} \qquad (8.14)$$

Expresia (8.14) arata ca se obtin componente π la $\tilde{\nu}_0 \pm (4/15)\tilde{\nu}_L$ si $\tilde{\nu}_0 \pm (12/15)\tilde{\nu}_L$ si componente σ la $\tilde{\nu}_0 \pm (8/15)$, $\tilde{\nu}_0 \pm (16/15)$ si $\tilde{\nu}_0 \pm (24/15)$.

Componentele Zeeman nu sunt de egala intensitate. Tariile relative ale liniilor sunt date prin aplicarea relatiilor (16) date in Anexa (2) ca in paragraful 5.3.

Pentru structura Zeeman a unei linii pentru care nu exista schimb in J, tariile componentelor in observarea transversala sunt proportionale cu [13]:

$$\begin{aligned} &\left|\langle \alpha JM|\mathbf{P}|\alpha' JM\rangle\right|^2 = \left|\langle \alpha J|\mathbf{P}|\alpha' J\rangle\right|^2 M^2 && (\pi) \\ &\frac{1}{2}\left|\langle \alpha JM|\mathbf{P}|\alpha' JM \mp 1\rangle\right|^2 = \left|\langle \alpha J|\mathbf{P}|\alpha' J\rangle\right|^2 \frac{1}{4}(J \pm M)(J \mp M + 1) && (\sigma) \end{aligned} \qquad (8.15a)$$

Similar noi putem scrie doua seturi de formule dind tariile relative ale componentelor Zeeman pentru tranzitiile J→J+1 si J→J-1 in observarea transversala:

$$\begin{aligned} &\left|\langle \alpha JM|\mathbf{P}|\alpha' J+1M\rangle\right|^2 = \left|\langle \alpha J|\mathbf{P}|\alpha' J+1\rangle\right|^2 \left[(J+1)^2 - M^2\right] && (\pi) \\ &\frac{1}{2}\left|\langle \alpha JM|\mathbf{P}|\alpha' J+1M \mp 1\rangle\right|^2 = \left|\langle \alpha J|\mathbf{P}|\alpha' J+1\rangle\right|^2 \frac{1}{4}(J \mp M + 1)(J \mp M + 2) && (\sigma) \end{aligned} \qquad (8.15b)$$

si

$$\begin{aligned} &\left|\langle \alpha JM|\mathbf{P}|\alpha' J-1M\rangle\right|^2 = \left|\langle \alpha J|\mathbf{P}|\alpha' J-1\rangle\right|^2 \left[J^2 - M^2\right] && (\pi) \\ &\frac{1}{2}\left|\langle \alpha JM|\mathbf{P}|\alpha' J-1M \mp 1\rangle\right|^2 = \left|\langle \alpha J|\mathbf{P}|\alpha' J-1\rangle\right|^2 \frac{1}{4}(J \pm M)(J \pm M - 1) && (\sigma) \end{aligned} \qquad (8.15c)$$

Aceste formule au fost mai intii obtinute empiric de Ornstein si Burger (1924), apoi derivate din principiul de corespondenta de Kronig si Goudsmit (1925).

Ca o ilustrare a celor de mai sus in figura 8.2 sunt prezentate schema tranzitiilor si tabloul despicarii Zeeman pentru linia $^2P_{3/2} \rightarrow {}^2D_{3/2}$. Tariile relative ale componentelor sunt indicate prin marimea segmentelor verticale (divizata prin factorul indicat in cazul celor mai slabi sateliti)*.

8.2 Efectul Paschen-Back

In cazul in care cimpul magnetic este suficient de puternic pentru a produce despicari comparabile cu intervalele dintre nivelele de structura fina ale unui termen spectral, efectul se numeste Paschen-Back.

---

* Propunem ca exercitiu determinarea tabloului despicarii pentru multipletii J'=J"±1, corespunzator tranzitiei $^2P \rightarrow {}^2D$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

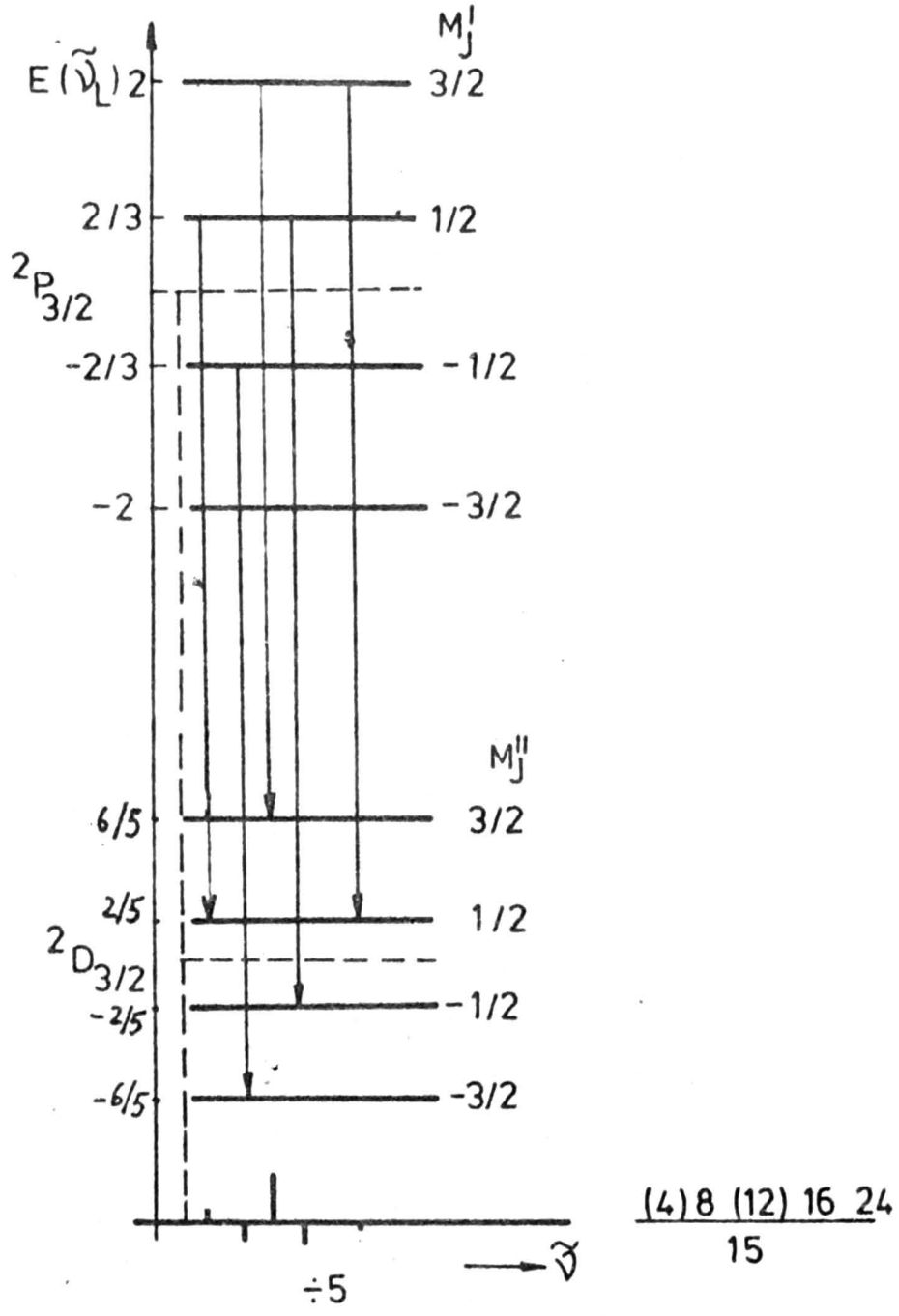

Figura 8.2

Ne amintim ca intervalele de structura fina sunt proportionale cu constanta de interactie spin-orbita ξ (vezi 5.4). Prin urmare intensitatea cimpului magnetic la care se produce efectul Paschen-Back depinde de ξ care pentru un atom scade cu crestcerea numerelor cuantice $\underline{n}$ si $\underline{l}$ si creste cu Z. Deci, acelasi cimp magnetic poate fi slab pentru un atom greu si intens in acelasi timp pentru un atom usor; pentru acelasi atom poate fi slab pentru o stare caracterizata de valori mici ale numerelor cuantice n si l si intens pentru n, l mari.

Cimpurile magnetice la care se produce un efect Paschen-Back apreciabil sunt foarte rar utilizate. Cea mai buna ilustrare a acestui efect este asupra structurii hiperfine.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru valori ale cimpului magnetic $\mathcal{H}$ pentru care perturbatia magnetica H^M din (8.6) este mare in comparatie cu energia de interactie spin-orbita, functiile de unda vor fi caracterizate de numarele cuantice L, S, M_L, M_S.

Matricea lui H^M este diagonala in aceasta schema, elementul diagonal fiind:

$$\left\langle \gamma L S M_L M_S \middle| H^M \middle| \gamma L S M_L M_S \right\rangle = \left(M_L + 2M_S\right)\frac{e\hbar}{2mc}\mathcal{H} \qquad (8.16)$$

Notind cu $\mu_0 = \frac{e\hbar}{2mc}$, magnetonul lui Bohr, relatia de mai sus devine:

$$\left\langle \gamma L S M_L M_S \middle| H^M \middle| \gamma L S M_L M_S \right\rangle = \mu_0 \mathcal{H}\left(M_L + 2M_S\right) \qquad (8.17)$$

In cazul Russell-Saunders, efectul Paschen-Back rezulta dintr-o competitie intre interactia spin-orbita care este caracterizata de schema JM si interactia cu cimpul magnetic extern caracterizata de schema $M_L M_S$.

Deoarece $M=M_L+M_S$ este numar cuantic bun in ambele scheme, grupurile de stari cu acelasi M vor conduce la o ecuatie seculara pentru valorile energiei atit in schema $M_L M_S$ cit si in schema JM.

Relatia (8.17) arata ca se vor obtine atitea nivele energetice cite valori distincte va lua factorul din paranteza:

$$|M_L+2M_S| \leq (L+2S) \qquad (8.18)$$

Relatia (8.18) da pentru acest factor 2(L+2S)+1 valori dintre care: (L+2S), (L+2S-1), -(L+2S)+1 si -(L+2S) vor caracteriza stari nedegenerate; toate celelalte valori vor conduce la stari dublu degenerate in afara valorii $M_L+2M_S=0$ care va caracteriza o stare cu degenerare variabila (depinzind de degenerarea totala (2S+1)(2L+1)).

Adaugind la (8.17) energia data de interactia slaba spin-orbita, $\xi(\gamma LS)M_L M_S$ obtinem enegiile nivelelor:

$$E_{M_L M_S} = \mu_0 \mathcal{H}\left(M_L + 2M_S\right) + \xi(\gamma LS)M_L M_S \qquad (8.19)$$

Termenul al doilea din dreapta relatiei (8.19) reprezinta o foarte mica corectie la nivelele de energie in cimp magnetic.

Exemplificam pentru tranzitia $^2P \rightarrow {}^2S$.

Alcatuim tabela 8.1 cu valorile termenilor sumei (8.19)

Schema tranzitiilor corespunzatoare regulilor de selectie $\Delta m_s=0$ si $\Delta m(=\Delta m_l)=0, \pm 1$ si componentele observate in directia perpendiculara pe cimpul magnetic sunt prezentate in figura 8.3.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabela 8.1 .

Termen	M_L	M_S	M_L+2M_S	$\xi M_L M_S$
^2P	1	1/2	2	1/2ξ
	0	1/2	1	0
	-1	1/2	0	-1/2ξ
	1	-1/2	0	-1/2ξ
	0	-1/2	-1	0
	-1	-1/2	-2	1/2ξ
^2S	0	1/2	1	0
	0	-1/2	-1	0

Pentru cimpuri mari, liniile 1,2 si 3,4 se vor suprapune la o distanta de $\pm\mu_0 H$ de linia neperturbata dind exact un triplet Lorentz. Aceasta se poate observa si atunci cind linia este privita cu aparate cu putere slaba de rezolutie.

8.3 Efectul cimpului magnetic asupra structurii hiperfine

Vom prezenta acum rezultatele care au fost obtinute pentru perturbatia structurii datorata interactiei cu nucleul, de catre cimpul magnetic.

Pentru cimpuri in care efectul Paschen-Back este neglijabil, vom avea un raport magneto-mecanic pentru structura electronica reprezentat de g(J) unde acesta este factorul Lande al nivelului respectiv. Raportul magneto-mecanic asociat nucleului este aproximativ 10^{-3} astfel ca interactia directa a nucleului cu cimpul magnetic extern este neglijabila.

In acest caz, despicarea unui nivel dat de structura hiperfina este:

$$\Delta E = \mu_0 \mathcal{H} g(F) M_F \qquad (8.20)$$

unde

$$g(F) = g(J)\frac{F(F+1)+J(J+1)-I(I+1)}{2F(F+1)} \qquad (8.21)$$

Acest rezultat a fost obtinut prima data de Goudsmit si Bacher (1930) din modelul vectorial.

Cimpurile magnetice puternice pot produce (analog cu cazul structurii electronice) o decuplare a vectorilor **J** si **I** adica un efect Paschen-Back al structurii hiperfine. Despicarea unui nivel de structura hiperfina va fi:

$$\Delta E = \mu_0 \mathcal{H} g_J M_J + A M_I M_J \quad (8.22)$$

unde A este constanta structurii hiperfine (vezi 7.2).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Intrucit tranzitiile se produc cu regula de selectie $\Delta M_J = 0$ adaugata la celelalte se vor obtine 2I+1 componente ale liniei Zeeman.

Experimental si teoretic acest fenomen a fost studiat de Back si Goudsmit pentru Bi. Ei au gasit 10 componente de structura in cimp magnetic puternic ceea ce a fost in bun acord cu valoarea I=1/2 pentru ^{209}Bi.

Interactia hiperfina se va manifesta ca o slaba deplasare a componentelor Zeeman pentru nivelul cu J dat, neobservabila cu aparatura cu putere medie de rezolutie.

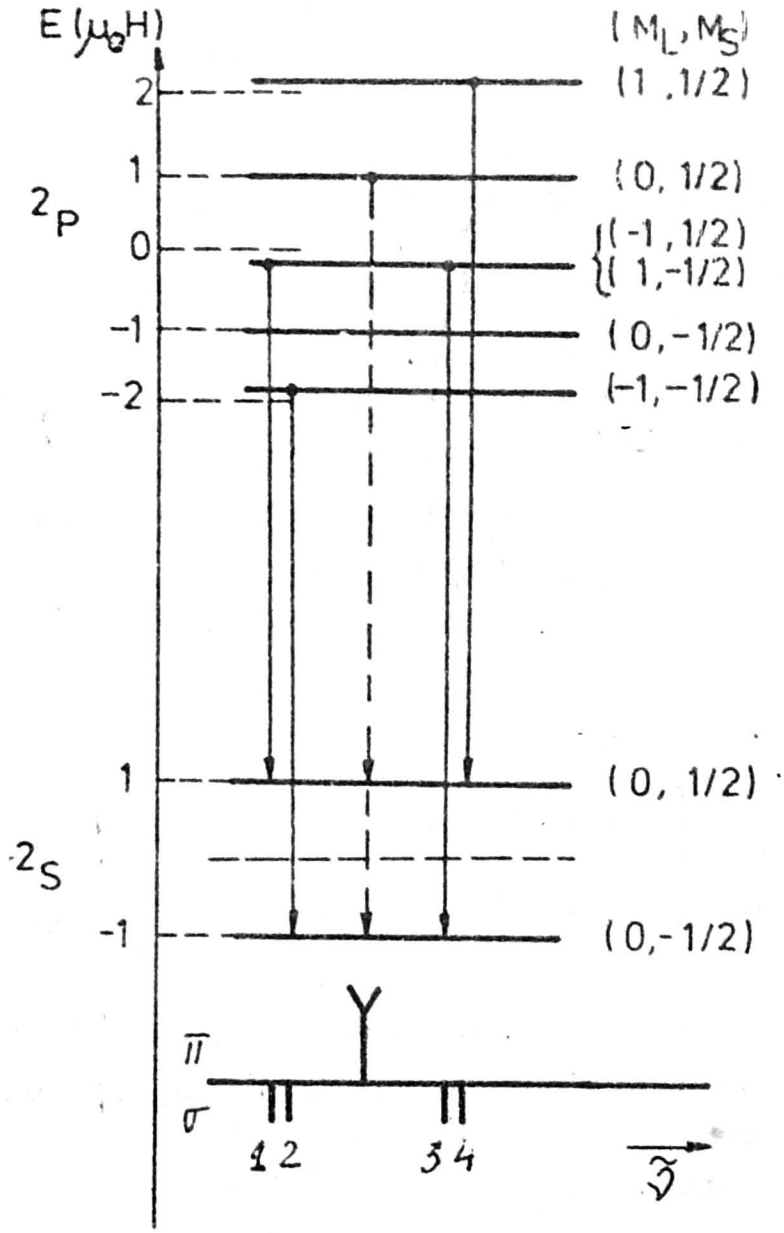

Fig. 8.3.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CAPITOLUL 9 Efectul cimpului electric asupra spectrelor atomice. Efectul Stark

Influenta unui cimp electric extern asupra spectrelor atomice a fost descoperita de Stark in seria Balmer a atomului de hidrogen in 1913, anul in care Bohr prezenta teoria atomului de hidrogen, constituind un succes aditional al acestei teorii.

Curind s-a observat ca hidrogenul ocupa o pozitie oarecum exceptionala, deoarece in general despicarea unei linii spectrale este mult mai mica decit in hidrogen, desi exista cazuri speciale in care efectul este comparabil in marime. Vom vedea ca degenerarea accidentala a nivelelor cu acelasi n dar l diferiti pentru hidrogen conduce la despicarile mai mari ale liniilor hidrogenului.

Teoria efectului Stark in hidrogen a fost prima aplicatie a teoriei perturbatiilor in mecanica cuantica. La cimpuri foarte mari se produce distrugerea nivelelor cuantificate.

9.1 Efectul Stark in cazul atomilor nehidrogenoizi

Presupunem cimpul electric omogen de intensitate $\mathcal{E}$ in directia negativa a axei z, astfel ca electronul este actionat de o forta in directia pozitiva a axei z.

Hamiltonianul atomului in cimp este:

$$H=H_0+\mathcal{E}P_z \tag{9.1}$$

In relatia (9.1) H_0 este hamiltonianul atomului pentru cimpul zero iar P_z este componenta z a momentului dipolar electric al atomului ($P_z = -e\sum_{i=1}^{N} z_i$).

Perturbatia este determinata, dupa cum se vede, in intregime de elementele de matrice ale componentei momentului electric dipolar P_z.

Cunoastem ca P_z are elemente de matrice nenule doar intre stari de paritate opusa (vezi 1.4.1). Din acest motiv corectia $\Delta E^{(1)}$ in primul ordin al teoriei perturbatiilor este nula.

In ordinul al doilea al teoriei perturbatiilor se obtine:

$$\Delta E^{(2)}_{\gamma JM} = \mathcal{E}^2 \sum_{\gamma' J'} \frac{\left|\langle \gamma JM|P_z|\gamma' J' M\rangle\right|^2}{E_{\gamma J} - E_{\gamma' J'}} \tag{9.2}$$

unde $E_{\gamma J}$ si $E_{\gamma' J'}$ sunt energiile nivelelor in ordinul zero.

Corectia la energie in ordinul 2 va fi diferita de zero numai pentru valori ale lui J'=J-1, J J+1 (vezi 1.6.2).

Ordinul de marime al acestei corectii este $6{,}4n^2$ cm^{-1} pentru un cimp de 100 KV/cm [13].

Distanta dintre nivelele γJ si $\gamma' J'$ scade pentru nivelele excitate; de aceea, din (9.2) se vede

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ca perturbatia starilor excitate e mult mai mare decit a starilor inferioare; in cele mai multe cazuri deplasarile starilor inferioare se pot neglija, despicarea liniei fiind exact despicarea nivelului initial.

Folosind relatiile (16) din Anexa 2 pentru a exprima dependenta de M a componentelor de matrice din (9.2) vom obtine:

$$\Delta E_{\gamma JM} = \mathcal{E}^2\left[J^2 \sum_{\gamma'} \frac{\left|\langle \gamma J : P : \gamma' J-1\rangle\right|^2}{E_{\gamma J} - E_{\gamma' J-1}} + (J+1)^2 \sum_{\gamma'} \frac{\left|\langle \gamma J : P : \gamma' J+1\rangle\right|^2}{E_{\gamma J} - E_{\gamma' J+1}} \right] -$$
$$-\left[\sum_{\gamma'} \frac{\left|\langle \gamma J : P : \gamma' J+1\rangle\right|^2}{E_{\gamma J} - E_{\gamma' J+1}} + \sum_{\gamma'} \frac{\left|\langle \gamma J : P : \gamma' J-1\rangle\right|^2}{E_{\gamma J} - E_{\gamma' J-1}} - \sum_{\gamma'} \frac{\left|\langle \gamma J : P : \gamma' J\rangle\right|^2}{E_{\gamma J} - E_{\gamma' J}} \right] M^2 \qquad (9.3)$$

Expresiile din paranteza se noteaza cu $A_{\gamma J}$ si $B_{\gamma J}$ respectiv astfel ca relatia (9.3) mai poate fi scrisa ca:

$$\Delta E_{\gamma JM} = \left[A_{\gamma J} - B_{\gamma J} M^2 \right] \mathcal{E}^2 \qquad (9.4)$$

Potrivit acestei relatii, nivelul γJ se despica in componentele pentru care:

$|M| = J, J-1, \ldots$ $\rightarrow$ 0 pentru J intreg

$\rightarrow$ 1/2 pentru J semiintreg

Prin urmare numarul acestora va fi J+1 pentru J intreg si J+1/2 pentru J semiintreg.

Toate nivelele (cu exceptia M=0) vor fi dublu degenerate.

Nivelele cu J=0 si J=1/2 nu se despica ci sufera doar o deplasare. Despicarea nivelelor este asimetrica.

Sa analizam acum despicarea liniei spectrale provenita din tranzitia $\gamma J \rightarrow \gamma' J'$. Aceasta ca si starea de polarizare a radiatiei corespunzatoare depinde de directia de observare.

In observarea longitudinala (dupa directia cimpului), mai putin utilizata practic, radiatia se obtine datorita tranzitiilor $M \rightarrow M \pm 1$ (componenta Q).

Exista in acest caz o deosebire fata de efectul Zeeman unde componentele acestea prezentau o polarizare circulara.

In cazul nostru componenta $M \rightarrow M \pm 1$ va fi in acelasi loc in scara frecventelor cu componenta $-M \rightarrow (-M \mp 1)$.

Teoretic, fiecare din aceste componente vor fi circular polarizata (drept, respectiv sting) dar existind o suprapunere incoerenta a celor doua componente, radiatia va fi nepolarizata.

In cazul observarii transversale, componentele vor fi ca in cazul efectului Zeeman: in afara componentelor σ corespunzind tranzitiilor $M \rightarrow M \pm 1$ se vor observa si componentele π polarizate dupa z, corespunzind tranzitiilor $M \rightarrow M$.

Frecventele componentelor π si σ se stabilesc cu relatiile:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\left.\begin{aligned}\tilde{\nu}_\pi(M) &= \tilde{\nu}_0 + \left\{\left(A - A'\right) + \left(B - B'\right)M^2\right\}\varepsilon^2 \\ \tilde{\nu}_\sigma(M) &= \tilde{\nu}_0 + \left\{\left(A - A'\right) + BM^2 - B'\left(M \pm 1\right)^2\right\}\varepsilon^2\end{aligned}\right\} \qquad (9.5)$$

Tariile relative ale componentelor liniei pentru observarea transversala se pot calcula aplicind relatia 16 din Anexa 2 (analog efectului Zeeman). Rezultatele sunt prezentate in tabela 9.1.

Tabela 9.1

Tranzitia	Tariile relative ale componentelor	
$\gamma J \rightarrow \gamma' J$	$2M^2$	$\varepsilon J(J+1)-M^2$
$\gamma J \rightarrow \gamma' J-1$	$2(\varepsilon J^2-M^2)$	$\varepsilon J(J-1)+M^2$
$\gamma J \rightarrow \gamma' J+1$	$2[\varepsilon(J+1)^2-M^2]$	$\varepsilon(J+1)(J+2)+M^2$
	$\varepsilon=1$ pt. $M\neq 0$	$\varepsilon=1/2$ pt. $M=0$

9.2 Efectul Stark liniar. Cazul atomilor hidrogenoizi

Consideram hamiltonianul (9.1) pe care-l scriem ca

$H=H_0+H'$

unde H_0 este hamiltonianul pentru atomul liber (fara cimp electric extern) iar H' este termenul perturbatiei introdusa de interactia atomului cu cimpul electric extern.

Expresia lui H_0 este ;

$$H_0 = \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i}\right) + \sum_{i>j=1}^{N}\frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{N}\xi(r_i)\mathbf{l}_i\mathbf{s}_i \qquad (9.5)$$

In absenta cimpului electric extern, sub actiunile celor trei cimpuri interne. al nucleului, al electronilor (electrostatice) si a cimpului magnetic indus, descrise de termenii corespunzatori in H_0, nivelele energetice a doua configuratii γJ si $\gamma' J'$ se separa. Daca matricea interactiei totale H_0 e diagonala in γ si J se poate scrie:

$$\begin{aligned}E_{\gamma J} &= E_0 + \langle \gamma JM|H_0|\gamma JM\rangle = E_0 + \frac{\Delta}{2} \\ E_{\gamma' J'} &= E_0 + \langle \gamma' J'M|H_0|\gamma' J'M\rangle = E_0 - \frac{\Delta}{2}\end{aligned} \qquad (9.6)$$

Sub actiunea simultana a cimpului intern, H_0 si extern H', energiile nivelelor se vor determina ca radacinile ecuatiei seculare corespunzatoare matricii:

	$\lvert\gamma JM\rangle$	$\lvert\gamma' J'M\rangle$
$\langle\gamma JM\rvert$	$\frac{\Delta}{2}$	$\langle\gamma JM\lvert H'\rvert\gamma' J'M'\rangle$
$\langle\gamma' J'M\rvert$	$\langle\gamma' J'M'\lvert H'\rvert\gamma JM\rangle$	$-\frac{\Delta}{2}$

(9.7)

Ecuatia seculara va fi:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$-\left[\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2-(\Delta E)^2\right]=\left|\langle\gamma JM|\mathcal{E}P_z|\gamma' J' M\rangle\right|^2 \tag{9.8}$$

Radacinile acestei ecuatiei vor fi:

$$\Delta E_{1,2}=\pm\sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2+\left|\langle\gamma JM|P_z|\gamma' J' M\rangle\right|^2\mathcal{E}^2} \tag{9.9}$$

Sa luam cazul in care:

$$\left(\frac{\Delta}{2}\right) >> \left|\langle\gamma JM|P_z|\gamma' J' M\rangle\right|^2\mathcal{E}^2 \tag{9.10}$$

Conditia (9.10) defineste un cimp slab.

In acest caz scriem:

$$\Delta E_{1,2}=\pm\left(\frac{\Delta}{2}\right)\sqrt{1+\frac{\left|\langle\gamma JM|P_z|\gamma' J' M\rangle\right|^2\mathcal{E}^2}{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2}} \tag{9.11}$$

Dezvoltind radicalul din (9.11) in serie, obtinem:

$$\Delta E_{1,2}=\pm\left[\left(\frac{\Delta}{2}\right)+\frac{\left|\langle\gamma JM|P_z|\gamma' J' M\rangle\right|^2}{\Delta}\right]\mathcal{E}^2 \tag{9.12}$$

Relatia (9.12) nu este altceva decit formula (9.2) a efectului Stark patratic.

Daca interactia cu cimpul este atit de mare incit al doilea termen de sub radicalul expresiei (9.9) este mult mai important ca primul, suntem in cazul cimpului electric tare. In acest caz despicarea nivelului va fi:

$$\Delta E_{1,2}=\pm\langle\gamma JM|P_z|\gamma' J' M\rangle\mathcal{E} \tag{9.13}$$

Se observa ca, la cimpuri tari are loc trecerea efectului Stark patratic in efect Stark liniar. Aceasta se produce la cimpuri pentru care corectia $\Delta E_{\gamma JM}$ devine comparabila cu intervalul dintre nivelele neperturbate $[E_{\gamma J}-E_{\gamma' J'}]$.

Figura 9.1 prezinta dependenta despicarii ΔE de starea cimpului $\mathcal{E}$.

In lumina acestei teorii devine clar ca in cazul hidrogenului, neglijind despicarea fina, nivelele de energie fiind degenerate dupa l, interactia dintre stari cu acelasi n dar l de paritate opusa va fi foarte mare (Δ foarte mic), aceasta conducind la un efect Stark liniar de forma (9.13).

Vom prezenta ca exemplu determinarea despicarilor nivelelor hidrogenului cu n=2 si n=3.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

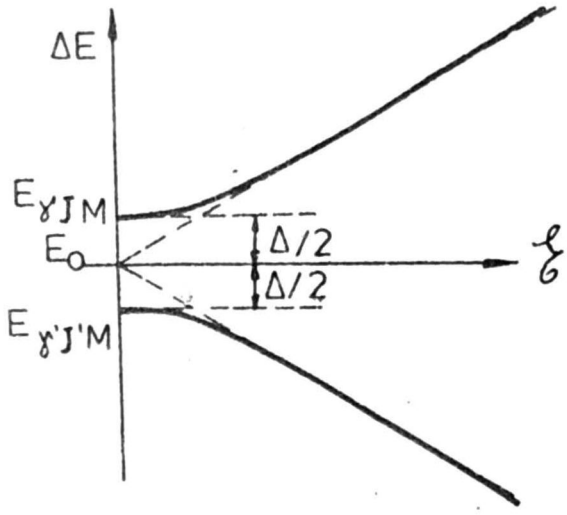

Figura 9.1

Pentru n=2 vom avea 4 stari (l, m_l): (0,0), (1,1), (1,0), (1,-1). Conform relatiei (9.13), tinind seama de conditiile: $\Delta m=0$, $\Delta l=\pm 1$, in care elementul de matrice al lui P_z este nenul, obtinem pentru m=0 si pentru m=1:

$$\begin{aligned} \Delta E_0 &= \pm\langle 00|P_z|10\rangle\mathcal{E} \qquad m=0 \\ \Delta E_1 &= \Delta E_{-1} = 0 \qquad |m|=1 \end{aligned} \tag{9.14}$$

Prin urmare, nivelul n=2 se va despica in 3 subnivele dintre care unul dublu degenerat. Despicarea este simetrica (efectul liniar).

Pentru n=3 vom avea 9 stari (l, m_l): (0,0), (1,1), (1,0), (1,-1), (2,2), (2,1), (2,0), (2,-1), (2,-2).

Penru m=0 vom alcatui o ecuatie seculara corespunzatoare matricei:

	$\|00\rangle$	$\|10\rangle$	$\|20\rangle$
$\langle 00\|$	0	$\langle 00\|P_z\|10\rangle\mathcal{E}$	0
$\langle 10\|$	$\langle 10\|P_z\|00\rangle\mathcal{E}$	0	$\langle 10\|P_z\|20\rangle\mathcal{E}$
$\langle 20\|$	0	$\langle 20\|P_z\|10\rangle\mathcal{E}$	0

Ecuatia seculara va fi: $\Delta E\left[(\Delta E)^2 - |\langle 00|P_z|10\rangle\mathcal{E}|^2 - |\langle 10|P_z|20\rangle\mathcal{E}|^2\right] = 0$ (9.15)

Obtinem pentru m=0: $\Delta E_0^{(1)} = 0$, $\Delta E_0^{2,3} = \pm\sqrt{|\langle 00|P_z|10\rangle|^2 + |\langle 10|P_z|20\rangle|^2}\,\mathcal{E}$ (9.16)

Pentru |m|=1 vom obtine conform (9.13):

$$\Delta E_1^{(1,2)} = \pm|\langle 11|P_z|21\rangle|\ \mathcal{E}\ ,\ \Delta E_{-1}^{(1,2)} = \pm|\langle 1-1|P_z|2-1\rangle|\ \mathcal{E},$$
$$\left(\Delta E_1^{(1)} = \Delta E_{-1}^{(1)}\ ,\ \Delta E_1^{(2)} = \Delta E_{-1}^{(2)}\right) \tag{9.17}$$

Pentru: |m|=2: $\Delta E_{2,-2}=0$ (9.18)

Prin urmare, nivelul cu n=3 se va despica in 5 subnivele.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

In figura 9.2 este prezentata schema despicarii nivelelor n=2 si n=3 si tranzitiile corespunzatoare permise-structura liniei H_α. Se obtin 8 componente π si 7 componente σ.

In cazul nivelelor excitate (n mare) in care apar ecuatii seculare de ordin inalt, calculul elementelor de matrice se face mai usor in coordonate parabolice. De altfel prima rezolvare a problemei in cazul atomului de hidrogen, a fost facuta prin separarea variabilelor in coordonate parabolice de Schrödinger si Epstein in 1926 [18]. Ca rezultat, elementele de matrice diagonale se vor exprima astfel:

$$\langle nkm|z|nkm\rangle = \frac{3}{2}n(k_1 - k_2)a \tag{9.19}$$

unde n este numarul cuantic principal, k_1 si k_2 sunt numere intregi pozitive sau zero numite numere cuantice "parabolice" definite de relatia: $n=k_1+k_2+|m|+1$ (9.20)

La un $\underline{n}$ dat, $|m|$ ia n valori diferite: 0, 1,..., n-1. Pentru o valoare $|m|$, k ia valorile 0, 1, ..., $n-|m|-1$. La un $\underline{n}$ dat, diferenta (k_1-k_2) ia valorile: (n-1), (n-2), ..., -(n-1). In acest fel nivelul $\underline{n}$ se despica in $2(n-1)+1=2n-1$ componente.

In concluzie, perturbatia de ordin unu la energia starii nkm va fi, tinind cont de (9.19):

$$\Delta E^{(1)} = -\frac{3}{2}n(k_1 - k_2)e\mathcal{E}a \tag{9.21}$$

A doua corectie (efectul patratic) se exprima ca:

$$\Delta E^{(2)} = -\frac{n4}{16}\left[17n^2 - 3(k_1 - k_2)^2 - 9m^2 + 19\right]\mathcal{E}^2a^3 \tag{9.22}$$

Efectul Stark prezinta un interes deosebit pentru studiul despicarilor nivelelor de energie ale ionilor in stari condensate, sub actiunea cimpurilor electrice produse de particule vecine cu sarcina electrica (liganzi).

Teoria a fost aplicata de Bethe (1929) pentru a explica structura spectrelor de cimp cristalin [19].

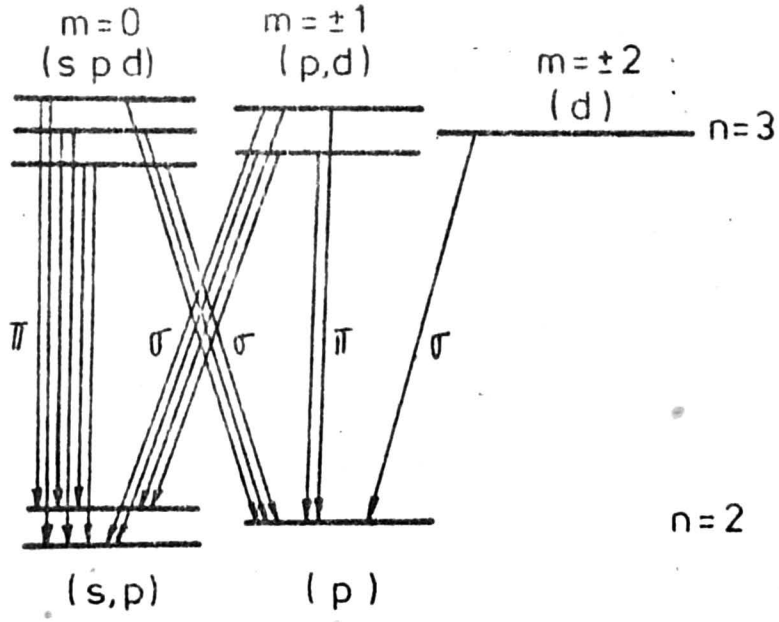

Figura 9.2

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

PARTEA IV SPECTRELE ATOMILOR CU PATURI d SI f IN CURS DE COMPLETARE

CAPITOLUL 10 Caracterizare generala a spectrelor*

Elementele cu paturi d si f incomplete se caracterizeaza printr-un numar mare de nivele energetice si printr-o multiplicitate mare a termenilor spectrali. Pentru aceste elemente se manifesta tendinta electronilor (n-1)d si (n-2)f de a se lega mai puternic de nucleu decit electronii ns.

Concurenta electronilor d si s se manifesta cel mai puternic pentru patura d completata pina la jumatate si mai ales la terminarea completarii ei. In aceste cazuri apare mai avantajoasa formarea configuratiei $d^{k-1}s$ decit a configuratiei $d^k s^2$ si a configuratiei d^{k-1} decit a configuratiei $d^k s$.

Concurenta electronilor d si f este deosebit de importanta la inceputul completarii paturii f si la completarea ei pe jumatate.

Ca si in cazul paturii d, consolidarea legaturii electronilor f in comparatie cu electronii s conduce in cazul completarii paturii f pe jumatate si la terminarea completarii ei la formarea configuratiilor $f^k s^2$ si a configuratiilor f^{k-1} in locul configuratiilor $f^{k-1}s$ si $f^k s$.

Numarul mare de termeni spectrali si nivele apartinind diverselor configuratii face ca de multe ori problema intelegerii spectrelor atomilor si ionilor cu paturi d si f in curs de completare sa fie destul de dificila.

Ca un fapt caracteristic se poate mentiona existenta unui numar de termeni de acelasi tip care se produc in aceeasi configuratie (notati cu a, b, c, d, ...) sau în configuratii apropiate in scara energiilor, avind aceeasi paritate.

10.1 Spectrele atomilor cu paturi d in curs de completare

Completarea paturilor (n-1)d are loc in perioadele a patra, a cincea si a sasea din tabloului Mendeleev pentru n=4,5 si respectiv 6. Elementele din aceste perioade alcatuiesc asa numitele grupe ale elementelor de tranzitie.

In tabelul 10.1 sunt date configuratiile elementelor din perioada a 4-a (grupa I a elementelor de tranzitie, grupa fierului). Pentru fiecare configuratie este indicat nivelul fundamental.

---

* Pentru o analiza completa a acestor spectre vezi "Spectroscopie atomica si moleculara" de M.A.Eliasevici (1966) [16].

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabela 10.1

Z	Element	Configuratie	Nivel fumdamental
21	Sc	$3d^14s^2$	$^2D_{3/2}$
22	Ti	$3d^24s^2$	$^4F_2$
23	V	$3d^34s^2$	$^4F_{3/2}$
24	Cr	$3d^54s^1$	$^7S_3$
25	Mn	$3d^54s^2$	$^6S_{5/2}$
26	Fe	$3d^64s^2$	$^5D_4$
27	Co	$3d^74s^2$	$^4F_{9/2}$
28	Ni	$3d^84s^2$	$^3F_4$
29	Cu	$3d^{10}4s^1$	$^2S_{1/2}$
30	Zn	$3d^{10}4s^2$	$^1S_0$

Cu ocazia ionizarii atomilor se desprind in primul rind electronii s. Pentru ionii cu o singura sarcina se obtin atit configuratii normale de tipul $(n-1)d^ns$,cit si configuratii de tipul $(n-1)d^{k+1}$

Ionii cu doua sarcini au configuratii de tipul $(n-1)d^k$ (unde k este numarul de ordine al elementului in grupa).

In tabela 10.2 sunt prezentate energiile teoretice ale termenilor configuratiilor d^k pentru $n\leq 5$. Energiile relative ale termenilor configuratiilor d^{10-k} sunt aceleasi ca pentru d^k.

Tabela 10.2

d^2	d^3
$^3F=A-8B$	$^4F=3A-15B$
$^3P=A+7B$	$^4P=3A$
$^2G=A+4B+2C$	$^3H=^3P=3A-6B=3C$
$^1D=A-3B+2C$	$^2G=3A-11B+3C$
$^1S=A+14B+7C$	$^2F=3A+9B+3C$
	$^2D=3A+5B+5C\pm(193B^2+8BC+4C^2)^{1/2}$
d^4	d^5
$^5D=6A-21B$	$^6S=10A-35B$
$^3H=6A-17B+4C$	$^4G=10A-25B+5C$
$^3G=6A-12B+4C$	$^4F=10A-13B+7C$
$^3F=6A-5B+5(1/2)C\pm(3/2)(68B^2+4BC+C^2)^{1/2}$	$^4D=10A-18B+5C$
$^3D=6A-5B+4C$	$^4P=10A-28B+7C$
$^3P=6A-5B+5(1/2)C\pm(1/2)(912B^2-24BC+9C^2)^{1/2}$	$^2I=10A-24B+8C$
$^1I=6A-15B+6C$	$^2H=10A-22B+10C$
$^1G=6A-5B+7(1/2)C\pm(1/2)(708B^2-12BC+9C^2)^{1/2}$	$^2G=10A-13B+8C$
$^1F=6A+6C$	$^2G'=10A+3B+10C$
$^1D=6A+9B+7(1/2)C\pm(3/2)(144B^2+8BC+C^2)^{1/2}$	$^2F=10A-9B+8C$
$^1S=6A+10B+10C\pm2(193B^2+8BC+4C^2)^{1/2}$	$^2F'=10A-25B+10C$
	$^2D'=10A-4B+10C$
	$^2D=10A-3B+11C\pm3(57B^2+2BC+C^2)^{1/2}$
	$^2P=10A+20B+10C$
	$^2S=10A-3B=8C$

In figurile 10.1, 10.2, 10.3, 10.4 sunt prezentate diagramele nivelelor energetice respectiv pentru configuratiile d^2, d^3, d^4 si d^5. Energiile termenilor sunt date in unitati C in functie de raportul B/C.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

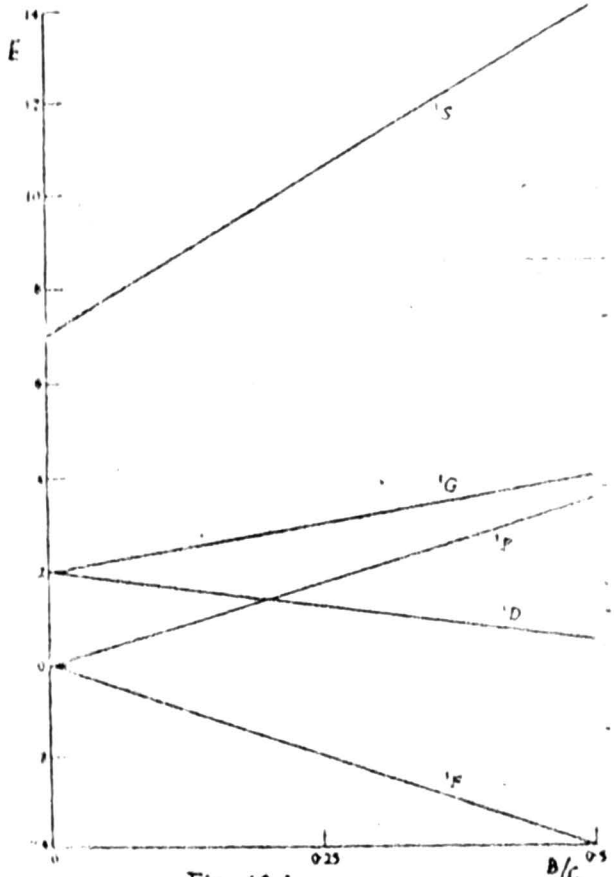

Fig. 10.1.

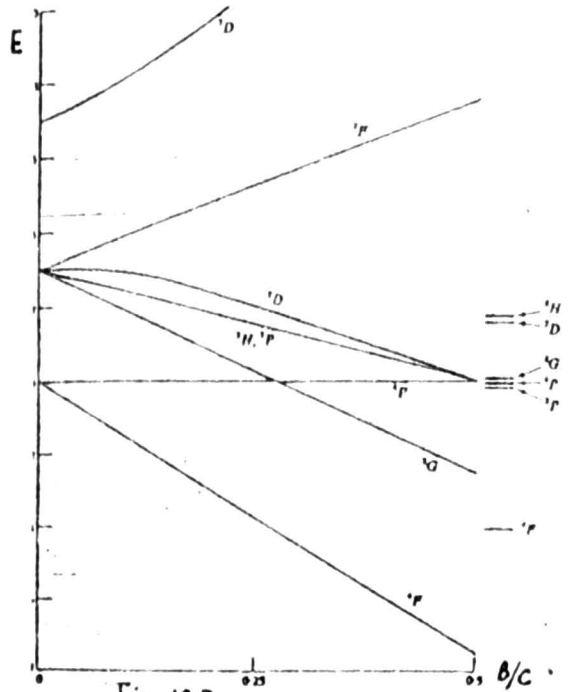

Fig. 10.2.

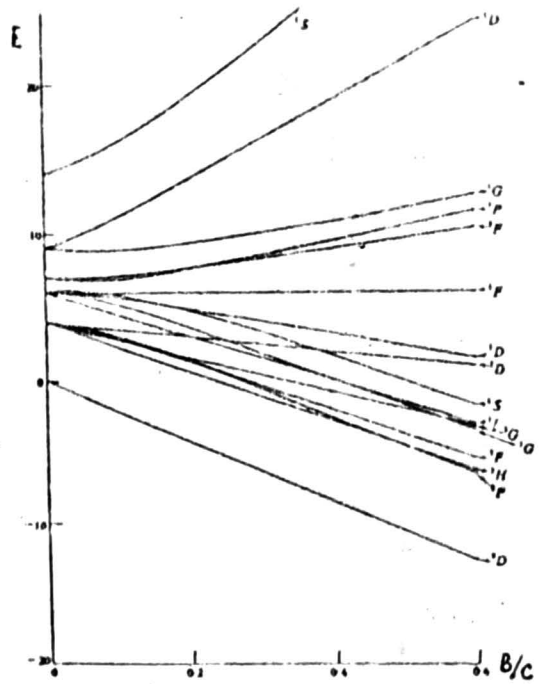

Fig. 10.3

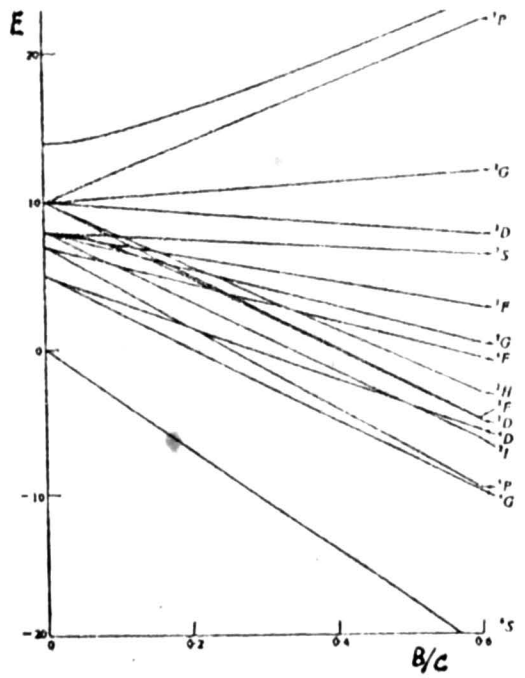

Fig. 10.4

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Importanta cea mai mare pentru spectroscopie, in particular pentru analiza spectrala o are spectrul fierului. De aceea vom analiza spectrul fierului mai in amanunt.

Spectrele atomului de Fe (Fe I) si ionului Fe^+ (Fe II) au fost intens studiate si au fost stabiliti aproximativ 150 de termeni pentru atomul de Fe si peste 100 pentru ion. In figura 10.5 sunt prezentati termenii cei mai profunzi ai atomului de Fe (Fe I) si ionului Fe II.

Pentru atomul de Fe (Fe I) sunt caracteristici termenii pari apartinind configuratiilor $3d^64s^2$ si $3d^74s$ din rindul carora face parte termenul fundamental de cvintupleti $(3d^64s^2)^5D$ si termenii a^5F, a^3F $(3d^74s)$ cum si temenii impari apartinind configuratiilor $3d^64s^4p$ si $3d^74p$.

Toti termenii situati in scara energiilor mai jos de 41.000 cm^{-1} apartin acestor configuratii (vezi figura 10.5).

Intensitatea maxima o prezinta cvintupletii si tripletii care se produc ca urmare a tranzitiilor dintre termenii pari inferiori a^5D si a^5F, a^3F cum si intre termenii impari superiori z^5D^0, z^5F^0, z^5P^0 care apartin configuratiei $3d^64s^4p$ si y^5D^0, y^5F^0, z^5G^0, y^3D^0, z^3G^0 care apartin configuratiei $3d^74p$. Acesti multipleti se gasesc in domeniul UV apropiat si violet.

Drept exemplu de cvintupleti pot servi tranzitiile $a^5D(3d^64s^2) \rightarrow z^5D^0(3d^64s^4p)$, si $a^5D(3d^64s^2) \rightarrow z^5F^0(3d^64s^4p)$. Schema tranzitiilor si datele privind intensitatile relative sunt date in figura 10.6 respectiv a) si b).

Pentru spectrul Fe II sunt caracteristici termenii pari apartinind configuratiilor $3d^64s$ si d^7 din care fac parte termenul fundamental a^6D, termenul profund a^4D, si termenul profund a^4F $(3d^7)$ cum si termeni impari apartinind configuratiei $3d^64p$.

Din categoria acestor termeni fac parte toti termenii situati sub 54.000 cm^{-1}.

O intensitate maxima prezinta sextupletii si cvartupletii care apar cu ocazia tranzitiilor dintre termenii pari inferiori a^6D (fundamental) si a^4D si termenii impari superiori z^6F^0, z^6D^0, z^6P^0, z^4F^0, z^4D^0 si z^4P^0 (configuratie $3d^64p$).

Acesti multipleti se situează in domeniul ultraviolet al spectrului, sub 3000Å.

Perechea cea mai intensa de linii din spectrul FeII, 2599,4 si 2598,4 Å apartine multipletului ^6D-$^6D^0$ si corespunde tranzitiilor: $^6D_{9/2} \rightarrow {}^6D^0_{9/2}$ si $^6D_{7/2} \rightarrow {}^6D^0_{5/2}$.

Intre termenii Fe I si Fe II si despicarile de multiplet corespunzatoare exista o asemanare apreciabila. O comparatie intre cei 3 termeni mai profunzi ai Fe I cu trei dintre cei mai profunzi ai Fe II este prezentata in figura 10.7 in care prin linii punctate s-au unit nivelele termenilor de multipleti care corespund unul altuia.

Spectrele Fe I si Fe II au o mare importanta, deoarece spectrele de -arc si scinteie- folosit in analizele spectrochimice prin emisie sunt formate din linii ale Fe I si Fe II. In spectrele

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

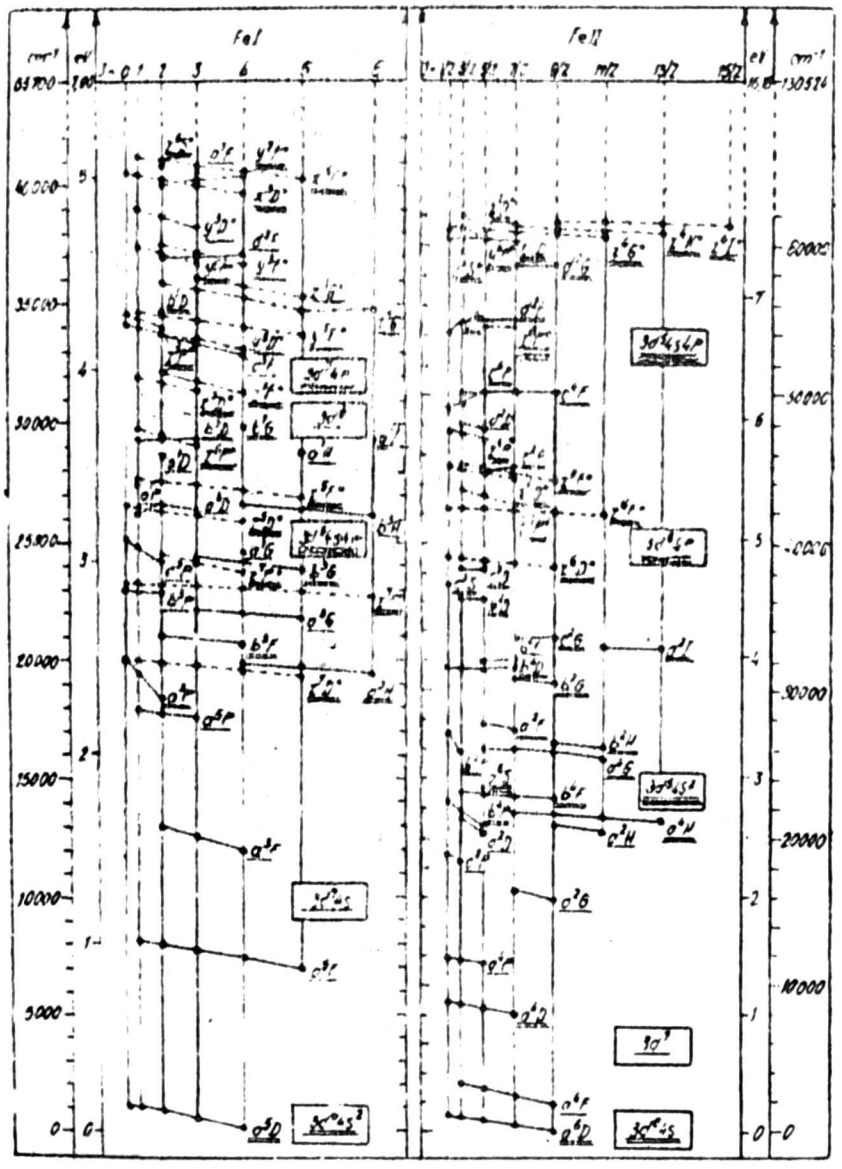

Figura 10.5

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

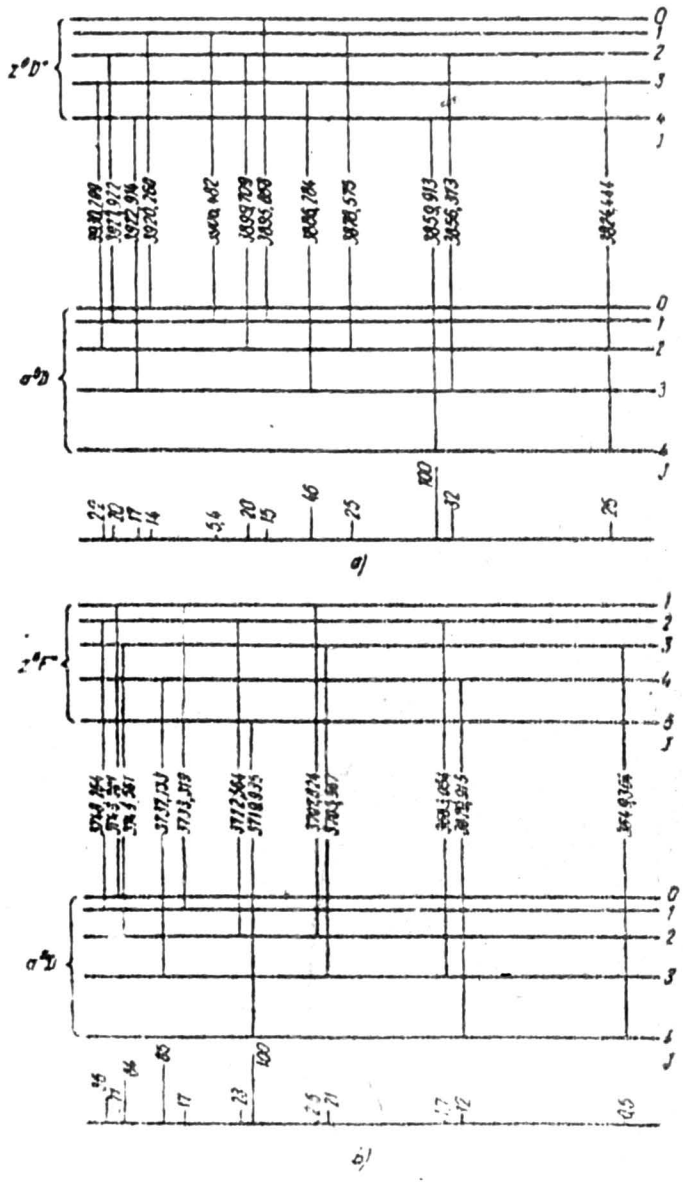

Figura 10.6

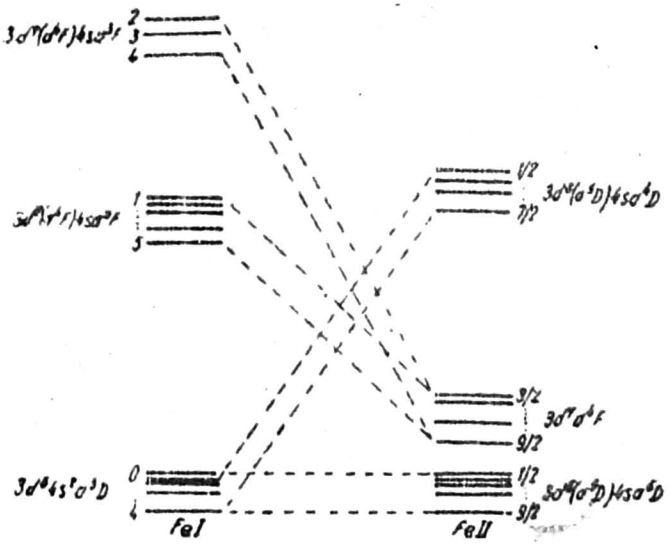

Figura 10.7

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

"de arc" predomina liniile atomului Fe I iar in spectrul scinteii sunt destul de intense liniile Fe II, numite "de scinteie".

Pentru spectrul Fe^{++} (Fe III) care se obtine numai in cazul unei excitari suficient de intense in izvoarele de lumina, sunt caracteristici numerosi termeni pari apartinind configuratiei $3d^6$, careia ii apartine termenul fundamental a^5D si $3d^54s$, precum si numerosi termeni impari apartinind configuratiei $3d^54p$ care se combina cu termenii de mai sus.

Spectrele atomilor si ionilor de Co si Ni sunt mai simple decit spectrul Fe, datorita faptului ca patura 3d este aproape completa.

In cazul Ni I cei mai profunzi termeni ^3F si ^3D care apartin respectiv configuratiilor $3d^84s^2$ si $3d^94s$ sunt aproximativ la aceeasi energie: nivelul fundamental ^3F este situat mai jos decit ^3D doar cu 205 cm^{-1} [20].

10.2 Spectrele atomilor cu paturi f in curs de completare

Completarea paturilor (n-2)f are loc in perioadele a sasea si a saptea din sistemul elementelor al lui Mendeleev pentru n=6 si respectiv n=7. Aceste elemente formeaza grupa paminturilor rare, a lantanidelor si respectiv grupa actinidelor.

In tabela 10.3 sunt prezentate configuratiile normale pentru grupa paminturilor rare.

Tabela 10.3

Z	Elementul	Configuratie	Nivel fundamental
58	Ce	$4f^26s^2$	$^3H_4$
59	Pr	$4f^36s^2$	$^4I_{9/2}{}^0$
60	Nd	$4f^46s^2$	$^5I_4$
61	Pm	$4f^56s^2$	$^6H_{5/2}{}^0$
62	Sm	$4f^66s^2$	$^7F_0$
63	Eu	$4f^76s^2$	$^6S_{7/2}{}^0$
64	Gd	$4f^75d6s^2$	$^9D_2{}^0$
65	Tb	$(4f^85d6s^2)$	$^8H_{17/2}$
66	Dg	$4f^{10}6s^2$	$^5I_8$
67	Ho	$4f^{11}6s^2$	$^4I_{15/2}{}^0$
68	Er	$4f^{12}6s^2$	$^3H_6$
69	Tu	$4f^{13}6s^2$	$^2F_{7/2}{}^0$
70	Yb	$4f^{14}6s^2$	$^1S_0$

Cu ocazia ionizarii, de regula, se desprind in primul rind electronii s, dupa aceea, in cazul in care exista, electronii d.

Datorita complexitatii spectrelor si a dificultatii gasirii nivelelor care converg spre limita de ionizare, energiile de ionizare pentru majoritatea atomilor acestor serii nu sunt determinate suficient de precis (pentru paminturi rare ~ 6 eV iar pentru actinide ~ 4 eV).

Dupa cum se poate constata din tabela 10.3 pentru atomii triplu ionizati se obtin

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

configuratiile normale f^{k-1}. Pentru atomii dublu ionizati sunt posibile atit configuratii de tipul f^k cit si configuratii de tipul $f^{k-1}d$. Pentru ionii cu o singura sarcina sunt posibile configuratiile normale $f^k s$, $f^{k-1}ds$ si $f^{k-1}s^2$ (ultima pentru actinide).

Spectrele elementelor cu paturi f in curs de completare sunt si mai complicate decit spectrele elementelor cu paturi d in curs de completare si reprezinta spectrele atomice cele mai complexe.

Acest lucru datorat nu numai faptului ca din configuratii de tipul f^k rezulta mai multi termeni decit din configuratii d^k ci si de concurenta electronilor de trei tipuri (electroni d, f si s).

Este important faptul ca configuratiile $f^{k-1}s^2$, $f^{k-1}sd$ si $f^k s$, $f^k d$ au paritati diferite in timp ce configuratiile $d^{k-1}s^2$ si $d^k s$, caracteristice elementelor cu paturi d in curs de completare, au aceeasi paritate. Deosebirea dintre paritatile configuratiilor care contin f^{k-1} si f^k conduc la aparitia a doua sisteme de tranzitii: $f^k sd \rightarrow f^{k-1}pd$, $f^{k-1}sd \rightarrow f^{k-1}sp$, si tranzitii $f^k s \rightarrow f^k p$, $f^k d \rightarrow f^k p$, care difera prin paritatea nivelelor inferioare si prin paritatea nivelelor superioare.

La o complicare maxima a spectrului conduce existenta configuratiilor care contin, in afara de electroni f, unul sau doi electroni d. Concomitent cu tranzitiile s-p care dau un spectru mai simplu, alcatuit din linii intense, au loc tranzitii de tipul p-d si d-f care dau un spectru mai complex, alcatuit din linii mai putin intense, insa foarte numeroase. Din categoria unor asemenea tranzitii fac parte tranzitiile: $f^{k-1}ds^2 \rightarrow f^{k-1}ps^2$ si $f^k s^2 \rightarrow f^{k-1}ds$ pentru atomii neutri si tranzitiile $f^{k-1}ds \rightarrow f^{k-1}ps$ si $f^k s \rightarrow f^{k-1}ds$ pentru ionii cu o sarcina electrica.

Pentru atomii dublu si triplu ionizati, pentru care configuratiile normale nu contin electroni s, tranzitiile de tipul $d \rightarrow f$ si $p \rightarrow d$ joaca rol esential; din rindul lor fac parte tranzitiile $f^k \rightarrow f^{k-1}d$ si $f^{k-1}d \rightarrow f^{k-1}p$.

In figura 10.8 sunt aratate nivelele ionilor pentru configuratiile $4f^k$ determinate pe baza studiilor spectrelor ionilor de lantanide in cristale si solutii.

Uraniul, din grupa actinidelor, prezinta un spectru foarte complex, care contine mii de linii. U I are configuratia normala $5f^3 6d^7 s^2$ iar U II $5f^3 7s^2$. Numarul nivelelor profunde nu este mare (figura 10.9) dar numarul nivelelor excitate este considerabil de mare ceea ce duce la aparitia unui spectru foarte complex.

Pentru configuratiile care contin electroni d se obtin valori foarte mari ale lui L, care ajung pina la 9 (termeni M) si in mod corespunzator valori destul de mari pentru J.

Pentru U II in afara nivelelor impare ale configuratiilor $5f^3 7s^2$, $5f^3 6d7s$ si $5f^3 6d^2$ au fost stabilite nivele pare apartinind configuratiilor $5f^4 7s$ si $5f^4 6s$, analoage nivelelor pare ale Nd II.

Energiile termenilor fundamentali pentru configuratiile f^n pentru $n \leq 7$ in primul ordin al teoriei perturbatiilor sunt [20]:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Figura 10.8

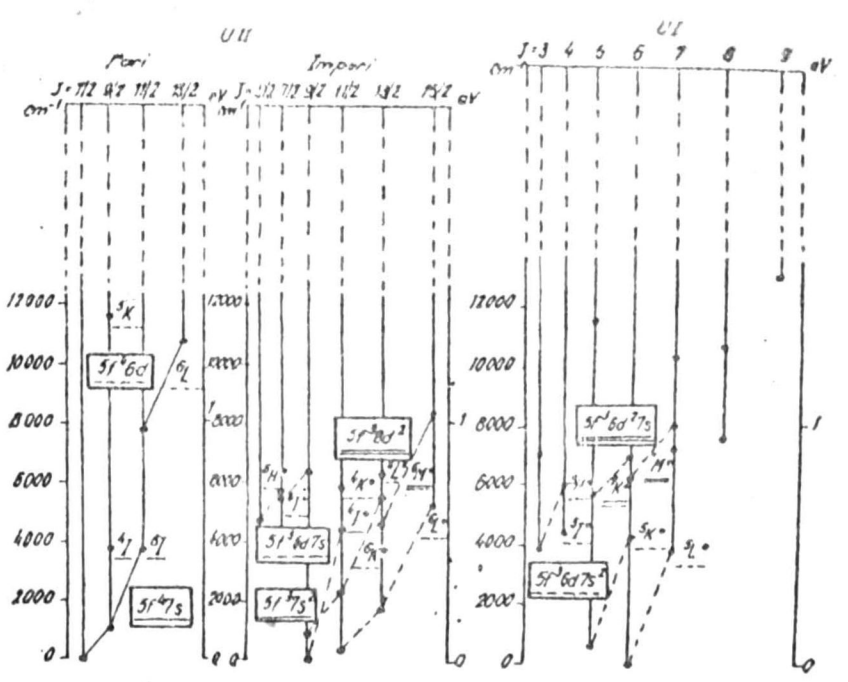

Figura 10.9

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$E(f^1,{}^2F)=0$

$E(f^2,{}^3H)=E^0-9E^3$

$E(f^3,{}^4H)=3E^0-21E^3$

$E(f^4,{}^5I)=6E^0-21E^3$ (10.1)

$E(f^5,{}^6H)=10E^0-\frac{9}{2}E^3$

$E(f^6,{}^7F)=15E^0$

$E(f^7,{}^6S)=21E^0$

In relatiile (10.1) s-au folosit urmatoarele relatii, introduse de Racah (1949) pentru electronii f:

$E^0=F_0-10F_2-33F_4-286F_6$

$E^1=(7/9)(10F_2+33F_4+286F_6)$

$E^2=(1/9)(F_2-3F_4+7F_6)$

$E^3=(1/2)(5F_2+6F_4-91F_6)$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

-Anexa 1*-

Regula de selectie dupa j

Fie **J** un moment unghiular iar **T** un vector care satisface relatia de comutare:

$$[\mathbf{J},\mathbf{T}]=[\mathbf{T},\mathbf{J}]=-i\hbar\mathbf{T}\times\mathbf{J} \qquad (1)$$

unde I este unitatea **ii+jj+kk**.

Relatia de comutare (1) a lui T in raport cu J se poate scrie pe componente astfel:

$$[J_x,T_x]=0 \qquad [J_x,T_y]=i\hbar T_z \qquad [J_x,T_z]=-i\hbar T_y$$

$$[J_y,T_y]=0 \qquad [J_y,T_z]=i\hbar T_x \qquad [J_y,T_x]=-i\hbar T_z \qquad (2)$$

$$[J_z,T_z]=0 \qquad [J_z,T_x]=i\hbar T_y \qquad [J_z,T_y]=-i\hbar T_x$$

Se poate arata usor ca:

$$\mathbf{T}\times\mathbf{J}=-\mathbf{J}\times\mathbf{T}+2i\hbar\mathbf{T}, \qquad \mathbf{J}\cdot\mathbf{T}=\mathbf{T}\cdot\mathbf{J} \qquad (3)$$

ca si:

$$[\mathbf{J}^2,\mathbf{T}]=\mathbf{J}[\mathbf{J},\mathbf{T}]-[\mathbf{T},\mathbf{J}]\mathbf{J}=-i\hbar(\mathbf{J}\times\mathbf{T}-\mathbf{T}\times\mathbf{J})=-2i\hbar(\mathbf{J}\times\mathbf{T}-i\hbar\mathbf{T}) \qquad (4)$$

Din relatia (4) obtinem:

$$[\mathbf{J}^2,[\mathbf{J}^2,\mathbf{T}]]=-2i\hbar[\mathbf{J}^2,(\mathbf{J}\times\mathbf{T}-i\hbar\mathbf{T})]=-2i\hbar\{\mathbf{J}\times[\mathbf{J}^2,\mathbf{T}]-i\hbar[\mathbf{J}^2,\mathbf{T}]\}=$$

$$=-2i\hbar\{-2i\hbar\mathbf{J}\times(\mathbf{J}\times\mathbf{T}-i\hbar\mathbf{T})-i\hbar(\mathbf{J}^2\mathbf{T}-\mathbf{T}\mathbf{J}^2)\}=2\hbar^2(\mathbf{J}^2\mathbf{T}+\mathbf{T}\mathbf{J}^2)-4\hbar^2\mathbf{J}(\mathbf{J}\mathbf{T}) \qquad (5)$$

Dar:

$$[\mathbf{J}^2,[\mathbf{J}^2,\mathbf{T}]]=[\mathbf{J}^2,(\mathbf{J}^2\mathbf{T}-\mathbf{T}\mathbf{J}^2)]=\mathbf{J}^4\mathbf{T}-2\mathbf{J}^2\mathbf{T}\mathbf{J}^2+\mathbf{T}\mathbf{J}^4$$

Astfel:

$$\mathbf{J}^4\mathbf{T}-2\mathbf{J}^2\mathbf{T}\mathbf{J}^2+\mathbf{T}\mathbf{J}^4=2\hbar^2(\mathbf{J}^2\mathbf{T}+\mathbf{T}\mathbf{J}^2)-4\hbar^2\mathbf{J}(\mathbf{J}\mathbf{T}) \qquad (6)$$

---

* Derivarea relatiilor utilizate in acest curs, din aceste anexe, este data dupa Condon-Shortley [13], paragraful 3.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Scriem acum componentele de matrice ale identitatii (6) referitoare la starile (αjm) si $(\alpha' j' m')$ unde $j \neq j'$.

Deoarece JT comuta cu J, componenta de matrice corespunzatoare ultimului termen din (6) va fi zero. Obtinem:

$$\hbar^4\left[j^2(j+1)^2 - 2j(j+1)j'(j'+1) + j'^2(j'+1)^2\right]\langle \alpha jm|T|\alpha' j' m'\rangle = \\ = 4\hbar^4[j(j+1) + j'(j'+1)]\langle \alpha jm|T|\alpha' j' m'\rangle \tag{7}$$

Relatia (7) se mai poate scrie ca :

$$\left[(j-j')^2(j+j'+1)^2 - (j+j'+1)^2 - (j-j')^2 + 1\right]\langle \alpha jm|T|\alpha' j' m'\rangle = 0$$

sau pentru $j \neq j'$ (8)

$$\left[(j+j'+1)^2 - 1\right]\left[(j-j')^2 - 1\right]\langle \alpha jm|T|\alpha' j' m'\rangle = 0$$

Pentru a obtine componenta de matrice diferita de zero in relatia (8) trebuie ca:

$j'-j=\pm 1$

Prin urmare elementele de matrice diferite de zero ale oricarei componente a unui vector de tipul T in schema jm sunt acelea pentru care:

$$j'-j=0, \pm 1 \tag{9}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

-Anexa 2-

Matricea vectorului $\mathcal{T}$ in schema jm

Notam: $\mathcal{T}=T_x-iT_y \qquad \mathcal{J}=J_x-J_y\cdot i$

Avem: $[J_z,\mathcal{T}]=-\hbar\mathcal{T}$ **(1)**

$[\mathcal{J},\mathcal{T}]=0$ **(1')**

Scriem pentru relatia (1) elementele de matrice αjm, $\alpha' j' m'$:

$$m\hbar\langle\alpha jm|\mathcal{T}|\alpha' j' m'\rangle-\langle\alpha jm|\mathcal{T}|\alpha' j' m'\rangle m'\hbar=-\hbar\langle\alpha jm|\mathcal{T}|\alpha' j' m'\rangle$$

sau: **(2)**

$$(m-m'+1)\langle\alpha jm|\mathcal{T}|\alpha' j' m'\rangle=0$$

Elementele de matrice nenule din (2) se obtin pentru:

$m'=m\pm1$

Deoarece $[T_z,J_z]=0$, componentele de matrice nenule ale lui T_z se vor obtine pentru $m'=m$.

Sa scriem acum cel mai general element de matrice care satisface regulile de selectie, de ecuatia (1'):

$\mathcal{J}\mathcal{T}=\mathcal{T}\mathcal{J}$

Acesta este:

$$\langle\alpha jm-1|\mathcal{J}|\alpha jm\rangle\langle\alpha jm|\mathcal{T}|\alpha' j' m+1\rangle=$$
$$=\langle\alpha jm-1|\mathcal{T}|\alpha' j' m\rangle\langle\alpha' j' m|\mathcal{J}|\alpha' j' m+1\rangle;\qquad j'-j=0,\ \pm1 \qquad \textbf{(3)}$$

Dar: $\langle\alpha jm-1|\mathcal{J}|\alpha jm\rangle=\sqrt{(j+m)(j-m+1)}\hbar \qquad (j\geq m\geq -j+1)$

Astfel:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\sqrt{(j+m)(j-m+1)}\langle \alpha j m|T|\alpha' j' m+1\rangle = \langle \alpha j m-1|T|\alpha' j' m\rangle\sqrt{(j'+m+1)(j'-m)} \quad (4)$$

$$(\Delta j = 0,\ \pm 1)$$

Pentru $j=j'$ avem:

$$\frac{\langle \alpha j m|T|\alpha' j' m+1\rangle}{\sqrt{(j-m)(j+m+1)}} = \frac{\langle \alpha j m-1|T|\alpha' j m\rangle}{\sqrt{(j-m+1)(j+m)}} \quad (5)$$

Deoarece relatia (5) e valabila pentru orice m, observam ca fiecare raport este independent de m. Notam acest raport cu: $\langle \alpha j\|T\|\alpha' j\rangle$

Vom exprima dependenta de m a elementelor de matrice din (5) ca:

$$\langle \alpha j m|T|\alpha' j m+1\rangle = \langle \alpha j\|T\|\alpha' j\rangle\sqrt{(j-m)(j+m+1)} \quad (6)$$

Pentru $j'=j-1$ relatia (4) devine:

$$\sqrt{(j+m)(j-m+1)}\langle \alpha j m|T|\alpha' j-1 m+1\rangle = \langle \alpha j m-1|T|\alpha' j-1 m\rangle\sqrt{(j+m)(j-m-1)} \quad (7)$$

Multiplicind (7) prin $\sqrt{(j-m)(j+m)}$

$$\frac{\langle \alpha j m|T|\alpha' j-1\ m+1\rangle}{\sqrt{(j-m-1)(j-m)}} = \frac{\langle \alpha j m-1|T|\alpha' j-1 m\rangle}{\sqrt{(j-m)(j-m+1)}} \overset{not.}{=} \langle \alpha j\|T\|\alpha' j-1\rangle \quad (8)$$

Astfel din (8):

$$\langle \alpha j m|T|\alpha' j-1\ m+1\rangle = \langle \alpha j\|T\|\alpha' j-1\rangle\sqrt{(j-m)(j-m-1)} \quad (9)$$

Pentru $j'=j+1$ relatia (4) devine:

$$\sqrt{(j+m)(j-m+1)}\langle \alpha j m|T|\alpha' j+1\ m+1\rangle = \langle \alpha j m-1|T|\alpha' j+1 m\rangle\sqrt{(j+m+2)(j-m+1)} \quad (10)$$

Multiplicind cu $\sqrt{(j+m+1)/(j-m+1)}$ relatia (10) obtinem:

$$\frac{\langle \alpha j m|T|\alpha' j+1\ m+1\rangle}{\sqrt{(j+m+2)(j+m+1)}} = \frac{\langle \alpha j m-1|T|\alpha' j+1 m\rangle}{\sqrt{(j+m+1)(j+m)}} \overset{not.}{=} \langle \alpha j\|T\|\alpha' j+1\rangle \quad (10')$$

Astfel din (10'):

$$\langle \alpha j m|T|\alpha' j+1\ m+1\rangle = -\langle \alpha j\|T\|\alpha' j+1\rangle\sqrt{(j+m+1)(j+m+2)} \quad (11)$$

Vom determina acum dependenta matricii T_z de m. Folosind relatiile (2) din Anexa 1 obtinem:

$[J_x+iJ_y, T]= 2\hbar T_z$ sau notind $J_x+iJ_y=J_+$ $\qquad 2\hbar T_z = J_+T - TJ_+$ $\qquad (12)$

Scriem acum elementele de matrice ale relatiei (12) si cunoscind ca elementele nenule ale lui J_+ sunt:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\langle \alpha jm|J_+|\alpha jm-1\rangle = \sqrt{(j+m)(j-m+1)}\hbar \qquad (j \geq m \geq -j+1)$$

Putem determina elementele de matrice ale lui T, direct din (12):

Pentru j=j'

$$2\hbar\langle \alpha jm|T_z|\alpha' jm\rangle = \langle \alpha j;T;\alpha' j\rangle\sqrt{(j+m)(j-m+1)}\sqrt{(j-m+1)(j+m)}\hbar - \langle \alpha j;T;\alpha' j\rangle$$
$$\sqrt{(j-m)(j+m+1)}\sqrt{(j+m+1)(j-m)}\hbar = 2m\hbar\langle \alpha j;T;\alpha' j\rangle, \qquad (13)$$

sau

$$\langle \alpha jm|T_z|\alpha' jm\rangle = m\langle \alpha j;T;\alpha' j\rangle$$

Pentru j'=j-1 avem din (12):

$$2\hbar\langle \alpha jm|T_z|\alpha j-1m\rangle = \langle \alpha jm|J_-|\alpha' jm-1\rangle\langle \alpha jm-1|T|\alpha' j-1m\rangle -$$
$$\langle \alpha jm|T|\alpha' j-1\ m+1\rangle\langle \alpha' j-1\ m+1|J_-|\alpha j-1m\rangle =$$
$$= \langle \alpha j;T;\alpha' j-1\rangle\sqrt{(j-m)(j-m+1)}\sqrt{(j+m)(j-m+1)}\hbar -$$
$$\langle \alpha j;T;\alpha' j-1\rangle\sqrt{(j-m)(j-m-1)}\sqrt{(j+m)(j-m-1)}\hbar = 2\sqrt{j^2-m^2}\langle \alpha j;T;\alpha' j-1\rangle\hbar \qquad (14)$$

sau

$$\langle \alpha jm|T_z|\alpha' j-1m\rangle = \sqrt{j^2-m^2}\langle \alpha j;T;\alpha' j-1\rangle$$

Pentru j'=j+1 se obtin analog, din (12)

$$\langle \alpha jm|T_z|\alpha' j+1\ m\rangle = \sqrt{(j+1)^2-m^2}\langle \alpha j;T;\alpha' j+1\rangle \qquad (15)$$

In final obtinem urmatoarea tabela cu componentele diferite de zero ale lui T:

$$\langle \alpha jm|\mathbf{T}|\alpha' j+1\ m\pm1\rangle = \mp\langle \alpha j;T;\alpha' j+1\rangle\frac{1}{2}\sqrt{(j\pm m+1)(j\pm m+2)}(\mathbf{i}\pm i\mathbf{j})$$
$$\langle \alpha jm|\mathbf{T}|\alpha' j+1m\rangle = \langle \alpha j;T;\alpha' j+1\rangle\langle \alpha j;T;\alpha' j+1\rangle\sqrt{(j+1)^2-m^2}\mathbf{k}$$
$$\langle \alpha jm|\mathbf{T}|\alpha' jm\pm1\rangle = \langle \alpha j;T;\alpha' j\rangle\frac{1}{2}\sqrt{(j\mp m)(j\pm m+1)}(\mathbf{i}\pm i\mathbf{j})$$
$$\langle \alpha jm|\mathbf{T}|\alpha' jm\rangle = \langle \alpha j;T;\alpha' j\rangle m\mathbf{k} \qquad (16)$$
$$\langle \alpha jm|\mathbf{T}|\alpha' j-1\ m\pm1\rangle = \pm\langle \alpha j;T;\alpha' j-1\rangle\frac{1}{2}\sqrt{(j\mp m)(j\mp m-1)}(\mathbf{i}\pm i\mathbf{j})$$
$$\langle \alpha jm|\mathbf{T}|\alpha' j-1m\rangle = \langle \alpha j;T;\alpha' j-1\rangle\sqrt{j^2-m^2}\mathbf{k}$$

Folosind relatiile (16) se poate gasi usor relatia:

$$\sum_m \langle \alpha jm|\mathbf{T}|\alpha' j'm'\rangle\langle \alpha' j'm'|\mathbf{T}|\alpha' jm\rangle = \delta_{jj'}\delta_{mm'}\langle \alpha j;T;\alpha' j'\rangle\langle \alpha' j';T;\alpha j\rangle\sum(jj') \qquad (17)$$

Unde expresia $\sum(jj')$ are formele particulare:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\Sigma j(j+1) = (j+1)(2j+3)$$
$$\Sigma(ji) = j(j+1) \qquad (18)$$
$$\Sigma(j,j-1) = j(2j-1)$$

In particular:

$$\sum_{m} \left|\langle \alpha j m | T | \alpha' j' m' \rangle\right|^2 = \left|\langle \alpha j \| T \| \alpha' j' \rangle\right|^2 \Sigma(j,j') \qquad (18')$$

Suma din (18') este independenta de valoarea lui m.

Utilizind relatia $\sum_{m=-j}^{j} m^2 = \frac{1}{3} j(j+1)(2j+1)$ gasim folosind (16) relatiile:

$$\sum_{m=-j}^{j} \left|\langle \alpha j m | T | \alpha' j' m+1 \rangle\right|^2 = \sum_{m} \left|\langle \alpha j m | T | \alpha' j' m \rangle\right|^2 = \sum_{m} \left|\langle \alpha j m | T | \alpha' j' m-1 \rangle\right|^2 = \qquad (19)$$
$$\frac{1}{3}(2j+1)\left|\langle \alpha j \| T \| \alpha' j' \rangle\right|^2 \Sigma(j,j')$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

-Anexa 3-

Matricile J_1 si J_2, unde $J=J_1+J_2$

Daca **J** este suma a doua momente unghiulare care comuta J_1 si J_2 putem obtine matricile complete ale lui J_1 si J_2. Consideram reprezentarea $\gamma j_1 j_2 jm$ unde operatorul Γ atasat observabilei γ comuta cu J_1, J_2 si **J**. (Daca J este momentul unghiular total al unui atom, J_1=S, momentul total de spin , J_2=L momentul orbital total, γ va fi reprezentat de numerele cuantice, n, l, s ale electronilor individuali). Astfel matricile J_1 si J_2 vor fi diagonale in γ, j_1, j_2. In cazul in care ele nu depind de γ, vom omite acest indice.

Relatiile (16) din Anexa 2 dau dependenta acestor matrici de m astfel ca vom determina acum doar: $\langle j_1 j_2 j : J_1 : j_1 j_2 j' \rangle$ si $\langle j_1 j_2 j : J_2 : j_1 j_2 j' \rangle$. Pentru cazul j'=j acestea se deduc usor din relatia (6) (Anexa 1) scrind elementul de matrice diagonal in j.

$j(j+1)\hbar^2 \langle \alpha j m | T | \alpha' j' m' \rangle = \langle \alpha j m | J | \alpha' j' m' \rangle \langle \alpha j m | JT | \alpha' j' m' \rangle$ care devine pentru J_{1z}:

$$j(j+1)\hbar^2 \langle j_1 j_2 j m | J_{1z} | j_1 j_2 j m \rangle = \langle j_1 j_2 j m | \mathbf{J_1 J} | j_1 j_2 j m \rangle \langle j_1 j_2 j m | J_z | j_1 j_2 j m \rangle \quad (1)$$

Sau folosind (16) Anexa 2:

$$j(j+1)\hbar \langle j_1 j_2 j : J_1 : j_1 j_2 j \rangle = \langle j_1 j_2 j m | \mathbf{J_1 J} | j_1 j_2 j m \rangle \quad (2)$$

Dar $J_2^2=(J-J_1)^2=J^2-2J_1J+J_1^2$, sau

$J_1J=(1/2)(J_1^2-J_2^2+J^2)$

Utilizind aceasta relatie, din relatia (2) obtinem:

$$\langle \gamma j_1 j_2 j : J_1 : \gamma j_1 j_2 j \rangle = \frac{j_1(j_1+1)-j_2(j_2+1)+j(j+1)}{2j(j+1)}\hbar \quad (3)$$

Pentru J_2 se obtine elementul corespunzator schimbind indicii 1 cu 2.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Componentele nediagonale in j sunt mai complicate. Vom utiliza relatiile:

$$\left[J_{1x} - iJ_{1y}, J_{1z}\right] = i\hbar J_{1y} - i\left(i\hbar J_{1x}\right) = \hbar\left(J_{1x} - iJ_{1y}\right)$$

$$\left(J_{1x} - iJ_{1y}\right)J_{1z} - J_{1z}\left(J_{1x} - iJ_{1y}\right) = \hbar\left(J_{1x} - iJ_{1y}\right)$$

Scriem componenta j_1j_2jm; j_1j_2jm+1 a acestei ecuatii folosind relatiile (9) si (15) din Anexa 2 (omitind j_1j_2):

$$\langle j:J_1:j\rangle^2\sqrt{(j-m)(j+m+1)}(m+1) - \langle j:J_1:j+1\rangle\sqrt{(j+m+1)(j+m+2)}\cdot$$

$$\cdot\langle j+1:J_1:j\rangle\sqrt{(j+1)^2-(m+1)^2} + \langle j:J_1:j-1\rangle\sqrt{(j-m)(j-m-1)}\langle j-1:J_1:j\rangle\cdot$$

$$\cdot\sqrt{j^2-(m+1)^2} - \langle j:J_1:j\rangle^2 m\sqrt{(j-m)(j+m+1)} - \langle j:J_1:j+1\rangle\sqrt{(j+1)^2-m^2}\cdot$$

$$\cdot\langle j+1:J_1:j\rangle\sqrt{(j-m)(j-m+1)} + \langle j:J_1:j-1\rangle\sqrt{j^2-m^2}\langle j-1:J_1:j\rangle\sqrt{(j+m)(j+m+1)} =$$

$$= \hbar\langle j:J_1:j\rangle\sqrt{(j-m)(j+m+1)}$$

sau

$$\langle j:J_1:j\rangle^2 - \left|\langle j:J_1:j+1\rangle\right|^2(2j+3) + \left|\langle j:J_1:j-1\rangle\right|^2(2j-1) = \hbar\langle j:J_1:j\rangle$$

Acum, din relatia (3):

$$\hbar\langle j:J_1:j\rangle - \langle j:J_1:j\rangle^2 = \frac{\left[j_1(j_1+1) - j_2(j_2+1) + j(j+1)\right]\hbar^2}{\left[2j(j+1)\right]^2}\left[j_2(j_2+1) - j_1(j_1+1) + j(j+1)\right]$$

Folosind prescurtarea:

$$p = j_1(j_1+1) - j_2(j_2+1)$$

obtinem relatia:

$$\left|\langle j:J_1:j-1\rangle\right|^2(2j-1) - \left|\langle j:J_1:j+1\rangle\right|^2(2j+3) = \frac{\left[j(j+1)\right]^2 - p^2}{\left[2j(j+1)\right]^2}\hbar^2 \qquad (4)$$

Analog vom obtine o alta relatie luind componenta j_1j_2jm; j_1j_2jm a identitatii:

$$J_1^2 = \frac{1}{2}\left[J_{1x} + iJ_{1y}\right]\left[J_{1x} - iJ_{1y}\right] + \frac{1}{2}\left[J_{1x} - iJ_{1y}\right]\left[J_{1x} + iJ_{1y}\right] + J_{1z}^2$$

Aceasta devine:

$$j_1(j_1+1)\hbar^2 = \left|\langle j:J_1:j-1\rangle\right|^2 j(2j-1) + \left|\langle j:J_1:j+1\rangle\right|^2(j+1)(2j+3) + \langle j:J_1:j\rangle^2 j(j+1)$$

sau din (3) cu prescurtarea

$$q = j_1(j_1+1) + j_2(j_2+1) \quad ,$$

$$\left|\langle j:J_1:j-1\rangle\right|^2 j(2j-1) + \left|\langle j:J_1:j+1\rangle\right|^2(j+1)(2j+3) = \frac{-p^2 + 2qj(j+1) - j^2(j+1)^2}{4j(j+1)}\hbar^2 \qquad (5)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Rezolvind (4) si (5) pentru $|\langle j;J_1;j-1\rangle|^2$ si $|\langle j;J_1;j+1\rangle|^2$ obtinem

$$|\langle j;J_1;j-1\rangle|^2 = \frac{-j^4+(j_1-j_2)^2j^2+(j_1+j_2+1)^2-(j_1-j_2)^2(j_1+j_2+1)^2}{4j^2(4j^2-1)}\hbar^2 =$$
$$= \frac{\left[j^2-(j_1-j_2)^2\right]\left[(j_1+j_2+1)^2-j^2\right]}{4j^2(4j^2-1)}\hbar^2 \qquad (6)$$

In ceea ce priveste alegerea fazelor relative alestărilor de diferite numere cuantice j, acestea se pot face astfel ca $\langle j;J_1;j-1\rangle$ sa fie real si pozitiv pentru toate j. Aceasta inseamna ca toate elementele lui J_{1z} sunt reale si pozitive. Deoarece matricea $\mathbf{J=J_1+J_2}$ trebuie sa fie diagonala in j, vom avea:

$$\langle j;J_2;j-1\rangle = -\langle j;J_1;j-1\rangle$$

Vom scrie:

$$\langle\gamma_1 j_2 j;J_1;\gamma_1 j_2 j-1\rangle = \langle\gamma_1 j_2 j-1;J_1;\gamma_1 j_2 j\rangle =$$
$$= \pm\hbar\sqrt{\frac{(j-j_1+j_2)(j+j_1-j_2)(j_1+j_2+1+j)(j_1+j_2+1-j)}{4j^2(2j-1)(2j+1)}} \qquad (7)$$

$$\langle\gamma_1 j_2 j;J_2;\gamma_1 j_2 j-1\rangle = \langle\gamma_1 j_2 j-1;J_2;\gamma_1 j_2 j\rangle =$$
$$= \mp\hbar\sqrt{\frac{(j-j_1+j_2)(j+j_1-j_2)(j_1+j_2+1+j)(j_1+j_2+1-j)}{4j^2(2j-1)(2j+1)}} \qquad (7')$$

Cu prescurtarile:

$$P(j) = (j-j_1+j_2)(j_1+j_2+1+j)$$
$$Q(j) = (j_1+j_2-j)(j+j_1-j_2+1) \qquad (8)$$
$$R(j) = j(j+1)-j_1(j_1+1)+j_2(j_2+1)$$

vom obtine relatia:

$$\langle\gamma_1 j_2 j;J_1;\gamma_1 j_2 j-1\rangle = \pm\hbar\frac{\sqrt{P(j)Q(j-1)}}{2j\sqrt{4j^2-1}} \qquad (9)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

-Anexa 4-

Matricea unui vector **P** care comuta cu J_1

Consideram un vector **P** care comuta cu J_1 si satisface relatia (1) din Anexa 1 cu privire la **J** unde $J=J_1+J_2$. Evident va satisface aceeasi relatie si in ceea ce priveste J_2.

Dependenta lui **P** de m este data de relatia (16) din Anexa 2. Vom gasi acum dependenta lui **P** de j in schema $\gamma j_1 j_2 j m$. (Daca $J_1=S$, **P** poate fi $e\sum r_i$, momentul total dipolar electric, sau poate fi L_i, momentul orbital al electronului i, sau r_i, sau p_i, etc.).

Matricea lui **P** va fi diagonala in j_1 astfel ca vom omite indicele j_1 din notatie, ca si pe γ, γ' pentru care J_1 si J_2 sunt diagonale.

Avem regula de selectie $j_2'-j_2=\pm 1, 0$.

Sa consideram componenta $\gamma j_1 j_2 j' m$; $\gamma' j_1 j_2 j'' m+1$ a ecuatiei:

$$\left(J_{1x}-iJ_{1y}\right)P_z = P_z\left(J_{1x}-iJ_{1y}\right) \qquad (1)$$

Pentru $j'=j-1$, $j''=j+1$, din relatiile (11) si (15) din Anexa 2, obtinem:

$$\langle j_2 j-1 : J_1 : j_2 j\rangle\langle j_2 j : P : j_2' j+1\rangle = \langle j_2 j-1 : P : j_2' j\rangle\langle j_2' j : J_1 : j_2' j+1\rangle \qquad (2)$$

In cazul $j'=j$, $j''=j+1$ obtinem:

$$\langle j_2 j : J_1 : j_2 j\rangle\langle j_2 j : P : j_2' j+1\rangle(j-m) - \langle j_2 j : J_1 : j_2 j+1\rangle\langle j_2 j+1 : P : j_2' j+1\rangle(m+1) +$$
$$+\langle j_2 j : P : j_2' j\rangle\langle j_2' j : J_1 : j_2' j+1\rangle m - \langle j_2 j : P : j_2' j+1\rangle\langle j_2' j+1 : J_1 : j_2' j+1\rangle(j-m+1) = 0$$

Deoarece aceasta relatie este independenta de m coeficientii lui m si termenii liberi trebuie sa fie zero. Adica:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\left[\langle j_2 j \quad : J_1 : j_2 j\rangle j - \langle j_2 j+1 : J_1 : j_2 j+1\rangle (j+1)\right]\langle j_2 j : P : j_2 j+1\rangle - \\ -\langle j_2 j : J_1 : j_2 j+1\rangle\langle j_2 j+1 : P : j_2 j+1\rangle = 0 \tag{3}$$

$$\left[\langle j_2 j \quad : J_1 : j_2 j\rangle + \langle j_2 j+1 : J_1 : j_2 j+1\rangle\right]\langle j_2 j : P : j_2 j+1\rangle - \langle j_2 j : J_1 : j_2 j+1\rangle\langle j_2 j+1 : P : j_2 j+1\rangle + \\ +\langle j_2 j : J_1 : j_2 j+1\rangle\langle j_2 j : P : j_2 j\rangle = 0 \tag{4}$$

Scazind din relatia (4) relatia (3) obtinem:

$$\left[\langle j_2 j : J_1 : j_2 j\rangle(j+1) - \langle j_2 j+1 : J_1 : j_2 j+1\rangle(j+2)\right]\langle j_2 j : P : j_2 j+1\rangle - \\ -\langle j_2 j : J_1 : j_2 j+1\rangle\langle j_2 j : P : j_2 j\rangle = 0 \tag{5}$$

In acelasi mod obtinem din (1) pentru cazul $j' = j$, $j'' = j-1$

$$\left[\langle j_2 j : J_1 : j_2 j\rangle j + \langle j_2 j-1 : J_1 : j_2 j-1\rangle(j-1)\right]\langle j_2 j : P : j_2 j-1\rangle - \\ -\langle j_2 j : J_1 : j_2 j-1\rangle\langle j_2 j : P : j_2 j\rangle = 0 \tag{6}$$

Daca determinam $\langle j_2 j : P : j_2 j+1\rangle$ din (2), relatia (5) ne va de $\langle j_2 j : P : j_2 j\rangle$ iar (6) ne va da $\langle j_2 j : P : j_2 j-1\rangle$.

Pentru cazul $j_2' = j_2$ relatia (2) va da:

$$\frac{\langle j_2 j : P : j_2 j+1\rangle}{\langle j_2 j : J_1 : j_2 j+1\rangle} = \frac{\langle j+1 \quad : P : j_2 j\rangle}{\langle j \quad : J_1 : j_2 j\rangle} = -\langle j_2 : P : j_2\rangle \tag{7}$$

Observam ca aceste rapoarte sunt independente de j. Astfel:

$$\langle j_2 j : P : j_2 j+1\rangle = -\langle j_2 : P : j_2\rangle\langle j_2 j : J_1 : j_2 j+1\rangle \tag{8}$$

unde ultimul factor e dat de relatia (7) din Anexa 3.

Din (5) obtinem, utilizind (8):

$$-\left[\langle j_2 j : J_1 : j_2 j\rangle(j+1) - \langle j_2 j+1 : J_1 : j_2 j+1\rangle(j+2)\right]\langle j_2 : P : j_2\rangle = \langle j_2 j : P : j_2 j\rangle$$

sau, din relatia (3) Anexa 3:

$$\langle j_2 j : P : j_2 j\rangle = \langle j_2 : P : j_2\rangle \frac{j_2(j_2+1) - j_1(j_1+1) + j(j+1)}{2j(j+1)} \tag{9}$$

Similar avem:

$$\langle j_2 j : P : j_2 j-1\rangle = -\langle j_2 : P : j_2\rangle\langle j_2 j : J_1 : j_2 j-1\rangle \tag{10}$$

Pentru cazul $j_2' = j_2 - 1$ relatia (2) devine, substituind din relatia (9) din Anexa 3:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\pm\frac{\sqrt{P(j)Q(j-1)}}{2j\sqrt{4j^2-1}}\langle j_2 j;P;j_2-1j+1\rangle=\pm\langle j_2 j-1;P;j_2-1j\rangle\frac{\sqrt{P(j)Q(j+1)}}{2(j+1)\sqrt{4(j+1)^2-1}} \quad (11)$$

sau:

$$\frac{2(j+1)\sqrt{4(j+1)^2-1}\langle j_2 j;P;j_2-1j+1\rangle}{\sqrt{Q(j)Q(j+1)}}=\frac{2j\sqrt{4j^2-1}\langle j_2 j-1;P;j_2-1j\rangle}{\sqrt{Q(j)Q(j-1)}}= \quad (12)$$

$$=-\langle j_2;P;j_2-1\rangle$$

Aceasta relatie ne da $\langle j_2 j;P;j_2-1j+1\rangle$. Cunoscind aceasta, relatiile (5) si (6) vor da:

$\langle j_2 j;P;j_2-1j\rangle$ si $\langle j_2 j;P;j_2-1j-1\rangle$

Utilizind abrevierile (8) din Anexa 3 obtinem tabela completa pentru dependenta de j a matricii vector **P** care comuta cu $\mathbf{J}_1$ unde $\mathbf{J}=\mathbf{J}_1+\mathbf{J}_2$.

(a) $$\langle\gamma j_1 j_2 j;P;\gamma' j_1 j_2+1j+1\rangle=\langle\gamma j_1 j_2;P;\gamma' j_1 j_2+1\rangle\frac{\sqrt{P(j+2)P(j+1)}}{2(j+1)\sqrt{(2j+1)(2j+3)}}$$

(b) $$\langle\gamma j_1 j_2 j;P;\gamma' j_1 j_2+1j\rangle=\pm\langle\gamma j_1 j_2;P;\gamma' j_1 j_2+1\rangle\frac{\sqrt{P(j+1)R(j-1)}}{2j(j+1)}$$

(c) $$\langle\gamma j_1 j_2 j;P;\gamma' j_1 j_2+1j-1\rangle=-\langle\gamma j_1 j_2;P;\gamma' j_1 j_2+1\rangle\frac{\sqrt{Q(j-1)Q(j-2)}}{2j\sqrt{(2j-1)(2j+1)}}$$

(d) $$\langle\gamma j_1 j_2 j;P;\gamma' j_1 j_2 j+1\rangle=\mp\langle\gamma j_1 j_2;P;\gamma' j_1 j_2\rangle\frac{\sqrt{P(j+1)Q(j)}}{2(j+1)\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \quad (13)$$

(e) $$\langle\gamma j_1 j_2 j;P;\gamma' j_1 j_2 j\rangle=\langle\gamma j_1 j_2;P;\gamma' j_1 j_2\rangle\frac{R(j)}{2j(j+1)}$$

(f) $$\langle\gamma j_1 j_2 j;P;\gamma' j_1 j_2 j-1\rangle=\mp\langle\gamma j_1 j_2;P;\gamma' j_1 j_2\rangle\frac{\sqrt{P(j)Q(j-1)}}{2j\sqrt{(2j+1)(2j-1)}}$$

(g) $$\langle\gamma j_1 j_2 j;P;\gamma' j_1 j_2-1j+1\rangle=-\langle\gamma j_1 j_2;P;\gamma' j_1 j_2-1\rangle\frac{\sqrt{Q(j)Q(j+1)}}{2(j+1)\sqrt{(2j+1)(2j+3)}}$$

(h) $$\langle\gamma j_1 j_2 j;P;\gamma' j_1 j_2-1j\rangle=\pm\langle\gamma j_1 j_2;P;\gamma' j_1 j_2-1\rangle\frac{\sqrt{P(j)Q(j)}}{2j(j+1)}$$

(i) $$\langle\gamma j_1 j_2 j;P;\gamma' j_1 j_2-1j-1\rangle=\langle\gamma j_1 j_2;P;\gamma' j_1 j_2-1\rangle\frac{\sqrt{P(j)P(j-1)}}{2j\sqrt{(2j-1)(2j+1)}}$$

VERIFICAT 2007

VERIFICAT 2017

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

-Bibliografie-

[1] W.N.Delgass, G.L.Haller, R.Killernen, Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis, Academic Press, New York (1979)

[2] M.Mc.Gonigal, V.M. Bermudez, Surf. Sci 241, 357 (1991)

[3] J.Fraunhofer, Gilberts Ann 56, 264 (1817)

[4] J Balmer, Ann der Phys. und Chemie 25, 80 (1885)

[5] N.Bohr, Phil. Mag. 26, 1, 476 (1913)

[6] E. Schrodinger, Ann der Phys. 79,734 (1926)

[7] A.Messiah, Mecanica Cuantica, Ed. Stiintifica, Bucuresti (1973)

[8] Viorica Florescu, Mecanica Cuantica. Partea I-a, Ed. Universitatii, Bucuresti (1979)

[9] N.Bloembergen, M.D.Levenson, High Resolution Laser Spectroscopy Topics in Applied Physics, vol. 13, Ed. Springer-Verlag (1976)

[10] Ath.Trutia, Spectroscopie Atomica si Moleculara [illegible], Ed. Universitatii, Bucuresti (1975)

[11] D.Barca Galateanu, Margaretea Giurgea, I.Iova, V.Sahini, Ath.Trutia, R.Titeica, Introducere in Spectroscopia Experimentala, Ed. Tehnica, Bucuresti (1966)

[12] I.I.Sobelmann, Vvedenie v teoriiu atomnih spectrov, Moscova (1963)

[13] E.U.Condon, G.H.Shortley, The Theory of Atomic Spectra, Cambridge (1964)

[14] P.A.M.Dirac, Quantum Mecanics, Oxford University Press (1935)

[15] A.Sommerfeld, La Constitution de l'Atome et les Raies Spectrales, Paris (1923)

[16] M.A.Eliasevici, Spectroscopia Atomica si Moleculara, Ed. Academiei, Bucuresti (1966)

[17] Margareta Giurgea, Note de Curs, nepublicate

[18] I.Iova, Elemente de Optica Aplicata, Ed. Stiintifica si Enciclopedica, Bucuresti (1977)

[19] H.A.Bethe, Ann. Phys. 3, 133, (1922)

[20] J.S.Griffith, The Theory of Transition Metals Ions, Cambridge (1971)

[21] Ath.Trutia, Floriana Iova, Leontina Nasta, D.Bejan, I.Ionita, Lucrari Practice de Spectroscopie Optica, Ed. Universitatii, Bucuresti (1995)

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ BUCUREȘTI

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tiparul s-a efectuat sub c-da nr. 229/1996, la
Tipografia Editurii Universităţii din Bucureşti

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ISBN 973-575-104-6

Lei 3400

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro